

**Aryltellur(II)iodid Komplexe einzähliger und zweizähliger
Organophosphanselenide**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

von Cristian George Hrib
aus Radauti-Prut / Rumänien

1. Referent: Prof. Dr. Wolf -Walther du Mont
2. Referent: Prof. Dr. Peter George Jones
eingereicht am: 29.05.2006
mündliche Prüfung (Disputation) am: 07.07.2006

Druckjahr 2007

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

1. C. G. Hrib, F. Ruthe, E. Seppälä, M. Bätcher, C. Druckenbrodt, C. Wismach, P. G. Jones, W.-W. du Mont, V. Lippolis, F. A. Devillanova, M. Bühl, „The Bromination of Bulky Trialkylphosphane Selenides $R_2R'PSe$ ($R, R' = iPr$ or tBu) studied by Physical and Computational Methods“, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 88-100.
2. C. G. Hrib, P. G. Jones, W.-W. du Mont, V. Lippolis, F. A. Devillanova, „Properties of Chalcogen-Chalcogen Bonds, Complexes of Bidentate Phosphane Selenide Ligands with Mesitylene Tellurenyl Iodide and with Tellurium Diiodide“, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1294-1302.

Tagungsbeiträge

1. C. G. Hrib, W.-W. du Mont, „Molekulare und Supramolekulare Koordination von Telluriodiden mit Phosphanselenid-Liganden“ (Vortrag), *Workshop: Neue Entwicklungen der Hauptgruppenelement-Molekülchemie*, Bonn, 11. Juli 2003.
2. C. G. Hrib, W.-W. du Mont, „Molekulare und Supramolekulare Koordination von Telluriodiden mit zweizhänigen Phosphanselenid-Liganden“ (Poster), *6. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium*, Hamburg, 25.-26. September 2003.
3. C. G. Hrib, W.-W. du Mont, „Molekulare und Supramolekulare Koordination von Telluriodiden mit zweizhänigen Phosphanselenid-Liganden“ (Poster), *GDCh Jahrestagung Chemie 2003*, München, 6.-11. Oktober 2003.

4. C. G. Hrib, W.-W. du Mont, „Molecular and Supramolecular Coordination of Tellurium Iodides with Phosphine Selenide Ligands“ (Poster), *12. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie*, Marburg, 15.-17. September 2004.
5. C. G. Hrib, W.-W. du Mont, „Donor-Acceptor “soft-soft” Interactions between Phosphine Selenides and Aryl Tellurium Iodides“ (Vortrag), *Halogen Chemistry International Meeting II*, Cagliari, 27. September bis 01. Oktober 2004.
6. C. G. Hrib, W.-W. du Mont, „From Phosphine selenide Complexes to (Telluroseleno)phosphonium Ions with Cation-Anion Interactions“ (Vortrag), *Ph. D. Seminar on Phosphor Chemistry*, Bonn, 14.-15 März 2005.
7. C. G. Hrib, W.-W. du Mont, P. G. Jones, „Directed Soft Interactions in Phosphonium Salts involving Se, Te and I lead to Ion Pairs, Chains and Extended Networks“ (Poster), *ESF Research Conference on Molecular Crystal Engineering*, Helsinki, 17.-22. Juni 2005.
8. C. G. Hrib, W.-W. du Mont, „From Iodophosphonium Iodides to (Telluroseleno)phosphonium Ions with Cation-Anion Interactions“ (Poster), *GDCh Jahrestagung Chemie 2005*, Düsseldorf, 11.-14. September 2005.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Januar 2002 bis Mai 2006 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhemina zu Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.-W. Du Mont.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. W.-W. Du Mont, für seine stete Bereitschaft zur klärenden Diskussion, seine Anregungen und sein unermüdliches Interesse an meinem Forschungsgebiet. Durch die exzellenten Arbeitsbedingungen und die großzügig zur Verfügung gestellten Mittel wurde diese Arbeit ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones danke ich für seine Geduld, seiner Diskussionsbereitschaft und Hilfe bei den Strukturen. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn A. Weinkauf für seine Hilfe bei Problemen mit dem Diffraktometer.

Frau Dr. C. Wismach danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse *barbe*.

Herrn Prof. Ernst gilt mein Dank für die Anfertigung der Spektrenanalysen. Zudem danke ich Frau P. Holber-Schultz, Frau I. Rübesamen und Frau D. Deuse für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Allen weiteren Mitgliedern der zentralen Einrichtungen des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig, namentlich Frau G. Kraft und Frau M. Monien (Elementaranalyse), Frau D. Döring, Herrn Dr. U. Papke und Herrn Dr. H. M. Schiebel (Massenspektrometrie), Herren W. Küsterman und H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt), Herren B. Heinemann und J. Gebhardt (feinmechanische Werkstatt), Herrn I. Kurz (Glasgerätelager), Herren T. Kaschner, R. Gruß, M. Kruse und K. H. Matthias (ZLChem) danke ich für ihre Bemühungen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. F. A. Devillanova und Herrn Prof. Dr. V. Lippolis und ihren Arbeitskreismitgliedern (Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica, Cagliari, Italien) für die gute Zusammenarbeit und die Anfertigung der in dieser Arbeit vorgestellten Raman-Spektren.

Zudem gilt allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern und meinen Kollegen - vor allem Mike Zöllner, Matthias Freytag, Frank Ruthe, Emma Seppälä, Constantin Daniliuc, Cathleen Wismach, Delia Bugnariu, Ioana Cartis, Rafael Guerrero, Emanuel Ionescu, Christoph Neumann, Nils Hoffmann, Eva-Maria Zerbe, Sascha Kollmann, Cristina Mitrofan, Roxana Barzoi, Thorsten Gust und Guergana Dobрева – mein Dank für den Spaß sowohl während als auch nach der Arbeit.

Schließlich gilt ein besonderer Dank meiner Frau Ana-Maria Hrib für ihre unermüdliche Unterstützung, ohne die die vorliegende Arbeit nie fertig geworden wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Diskussion der Ergebnisse	5
2.1	Reaktionen von einzähnigen Phosphanseleniden	5
2.1.1	Halogenierung von Phosphanseleniden	5
2.1.1.1	Umsetzungen von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid mit Brom	5
2.1.2	Aryltelluriodid-Komplexe mit einzähnigen Phosphanseleniden	15
2.1.2.1	Umsetzungen von Triisopropylphosphanselenid mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes)	17
2.1.2.2	Umsetzungen von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes)	25
2.1.2.3	Umsetzungen von Di- <i>tert</i> -butylisopropylphosphanselenid mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes)	29
2.1.2.4	Umsetzungen von Tri- <i>tert</i> -butylphosphanselenid mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes)	32
2.1.2.5	Umsetzung von Tris(dimethylamino)phosphanselenid mit Mesityltelluriodid	34
2.1.2.6	Zusammenfassende Anmerkungen zu Aryltelluriodid-Komplexen mit einzähnigen Phosphanseleniden	40
2.1.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen mit Selendibromid	43
2.1.3.1	Umsetzungen von Trialkylmonophosphanseleniden mit Selendibromid	43
2.1.4	1:2 Umsetzungen von Trialkylphosphanseleniden mit Aryltelluriodid	47
2.1.4.1	Umsetzung von Di- <i>tert</i> -butylisopropylphosphanselenid mit 2 Äq. <i>p</i> -Tolyltelluriodid	47
2.1.4.2	NMR-Untersuchungen von Trialkylphosphanseleniden mit Aryltelluriodiden	51
2.1.5	Weitere Experimente zur Bildung von Aryltelluroselenophosphonium-Ion Derivaten	55
2.1.5.1	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (69)	55
2.1.5.2	Umsetzung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (69) mit <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid (2)	56
2.1.5.3	Umsetzung von Tris(mesityl)ditelluroniumhexafluoroantimonat (71) mit <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid (2)	57
2.2	Reaktionen von zweizähnigen Phosphanen und Phosphanseleniden	59
2.2.1	Das System Trialkylphosphan-Dihalogen	59
2.2.2	Umsetzungen von zweizähnigen Phosphanen mit Iod	62
2.2.2	Darstellung von zweizähnigen Phosphanseleniden	67
2.2.3	Halogenierung von zweizähnigen Phosphanseleniden	72

2.2.3.1	Umsetzung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid und Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid mit Brom und Iod	72
2.2.4	Aryltelluriodid-Komplexe mit zweizähligen Phosphanseleniden	77
2.2.4.1	Die 1:2 und 1:1 Umsetzungen von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid und Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid mit Mesityltelluriodid	77
2.2.4.2	Die 1:2 Umsetzungen von 48-50 mit Mesityltelluriodid	89
3	Zusammenfassung	92
4	Experimenteller Teil	98
4.1	Allgemeines	98
4.1.1	Experimentelle Bedingungen	98
4.1.2	Meß- und Analysetechniken	98
4.1.3	Eingesetzte Chemikalien	100
4.1.4	Entsorgung	101
4.2	Durchgeführte Experimente	102
4.2.1	Ausgangs- und bekannte Verbindungen	102
4.2.1.1	Darstellung von Triisopropylphosphanselenid (1)	102
4.2.1.2	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid (2)	102
4.2.1.3	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butylisopropylphosphanselenid (3)	103
4.2.1.4	Darstellung von Tri- <i>tert</i> -butylphosphanselenid (4)	104
4.2.1.5	Darstellung von Tris(dimethylamino)phosphanselenid (5)	104
4.2.1.6	Darstellung von Seleniumdibromid (6)	104
4.2.1.7	Darstellung von Diphenylditellurid (13)	105
4.2.1.8	Darstellung von Di- <i>p</i> -tolyl ditellurid (14)	105
4.2.1.9	Darstellung von Dianisyl ditellurid (15)	106
4.2.1.10	Darstellung von Dimesityl ditellurid (16)	106
4.2.1.11	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (45)	106
4.2.1.12	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid (46)	107
4.2.1.13	Darstellung von cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen-diselenid (47)	107
4.2.1.14	Darstellung von trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen-diselenid (48)	108
4.2.1.15	Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-diselenid (49)	108
4.2.1.16	Darstellung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan-diselenid (50)	109
4.3	Eigene Umsetzungen und Synthesen	110
4.3.1	Umsetzungen von einzähligen Phosphanseleniden	110
4.3.1.1	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenodibromid (17)	110
4.3.1.2	Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (18)	111
4.3.1.3	Darstellung von Triisopropylphosphanselenid- <i>p</i> -tolyltelluriodid (19)	112
4.3.1.4	Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-anisyltelluriodid (20)	112
4.3.1.5	Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (21)	113
4.3.1.6	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (22)	114

4.3.1.7	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid-p-tolyltelluriodid (23)	115
4.3.1.8	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid-anisyltelluriodid (24)	116
4.3.1.9	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (25)	117
4.3.1.10	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butylisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (26)	118
4.3.1.11	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butylisopropylphosphanselenid-p-tolyltelluriodid (27)	118
4.3.1.12	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butylisopropylphosphanselenid-anisyltelluriodid (28)	119
4.3.1.13	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butylisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (29)	120
4.3.1.14	Darstellung von Tri- <i>tert</i> -butylphosphanselenid-phenyltelluriodid (30)	121
4.3.1.15	Darstellung von Tri- <i>tert</i> -butylphosphanselenid-p-tolyltelluriodid (31)	122
4.3.1.16	Darstellung von Tri- <i>tert</i> -butylphosphanselenid-anisyltelluriodid (32)	122
4.3.1.17	Darstellung von Tri- <i>tert</i> -butylphosphanselenid-mesityltelluriodid (33)	123
4.3.1.18	Darstellung von Tris-(dimethylamino)phosphanselenid-mesityltelluriodid (34)	124
4.3.1.19	Titrationenähnliche Umsetzung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltellurenyliodid (25) mit <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid (2)	124
4.3.1.20	Umsetzungen von Trialkylmonophosphanseleniden (1, 2, 3, 4) mit Selendibromid (6)	125
4.3.1.21	Titrationenähnliche Umsetzung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid (2) mit Selendibromid (6)	126
4.3.1.22	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butylisopropylphosphanselenid-bis(p-tolyltelluriodid) (35)	127
4.3.1.23	Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-bis(p-tolyltelluriodid) (36)	127
4.3.1.24	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid-bis(p-tolyltelluriodid) (37)	128
4.3.1.25	Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-bis(mesityltelluriodid) (38)	129
4.3.1.26	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid-bis(mesityltelluriodid) (39)	130
4.3.1.27	Darstellung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (69)	131
4.3.1.28	Umsetzung von <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (69) mit <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid (2)	132
4.3.1.29	Umsetzung von Tris(mesityl)ditelluroniumhexafluoroantimonat (71) mit <i>tert</i> -Butyldiisopropylphosphanselenid (2)	132
4.3.2	Umsetzungen von zweizähligen Phosphanen	133
4.3.2.1	Umsetzung von cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (9) mit Iod	133
4.3.2.2	Umsetzung von trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (10) mit Iod	133

4.3.2.3	Titrationenähnliche Umsetzung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (11) mit Iod	134
4.3.2.4	Umsetzung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan (12) mit Iod	134
4.3.3	Umsetzungen von zweizähligen Phosphanseleniden	135
4.3.3.1	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(dibrom) (51)	135
4.3.3.2	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-bis(dibrom) (53)	135
4.3.3.3	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(diiod) (52)	136
4.3.3.4	Titrationenähnliche Umsetzung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (45) mit Iod	136
4.3.3.5	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-bis(diiod) (54)	137
4.3.3.6	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (55)	138
4.3.3.7	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (56)	139
4.3.3.8	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-tellurdiiodid (57)	140
4.3.3.9	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-mesityltelluriodid (59)	140
4.3.3.10	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-mesityltelluriodid (60)	141
4.3.3.11	Darstellung von trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)etylen-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (61)	142
4.3.3.12	Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (62)	143
4.3.3.13	Darstellung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (63)	144
5	Verzeichnisse und Tabellen	145
5.1	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	145
5.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	147
5.3	Kristallographische Daten	148
5.4	Literaturverzeichnis	191

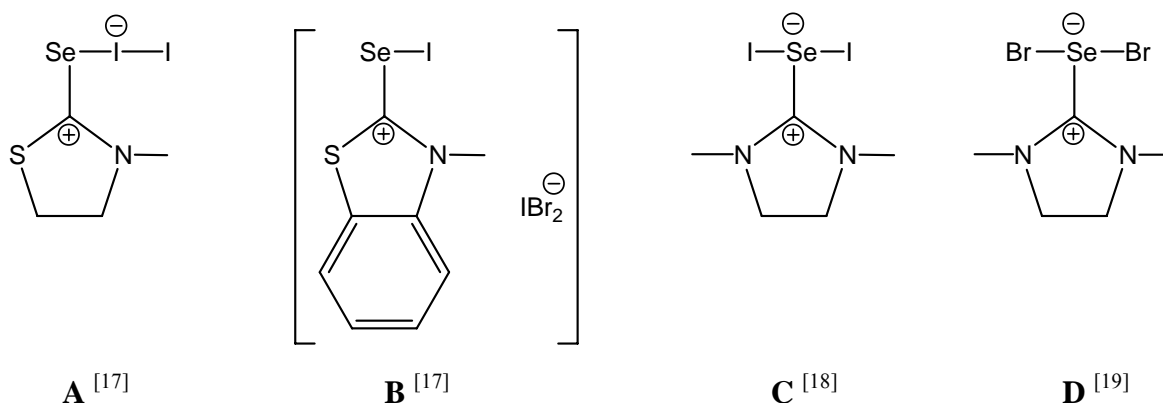
1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Halogenierung von Phosphanseleniden

Neutrale Verbindungen von Selen und Halogenen sind in binärer Zusammensetzung seit Langem bekannt^[1,2]. Für die Halogene (X) Fluor, Chlor und Brom sind so im Laufe der Jahre Produktstöchiometrien von Se_2X_2 , SeX_2 , SeX_4 und im Falle von $\text{X} = \text{F}$ zusätzlich SeX_6 verwirklicht worden^[1,2,3]. Während die aufgeführten Diselendihalogenide Se_2X_2 und Selendihalogenide SeX_2 z.T. außerordentlich instabile Moleküle darstellen, sind die Tetrahalogenide SeX_4 für $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ im Allgemeinen gut über die Synthese aus den Elementen zugänglich^[4-6].

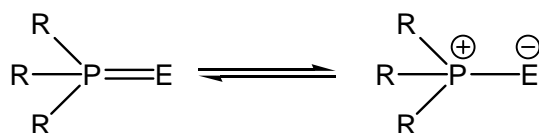
Aufgrund der Tatsache, dass die üblicherweise angenommenen Elektronegativitäten der Elemente Selen und Iod von ähnlicher Größenordnung sind (nach ALLRED/ROCHOW: $\text{Se} [2.5] \geq [\text{I} 2.2]$)^[7], ist eine oxidative Addition von Iod an Selen nur selten nachzuweisen. Zwar wurden in der Vergangenheit (instabile) binäre Verbindungen (z.B. Se_2I_2) postuliert^[1,8], dennoch wird trotzdem von der Nichtexistenz derartiger Verbindungen ausgegangen^[9,10]. Erst durch die Isolierung der stabilen ionischen Spezies $[\text{SeI}_3^+\text{AsF}_6^-]$ wurde der Grundstein für die Darstellung einer Vielzahl an Verbindungen mit kationischen Se-I-Einheiten gelegt^[11]. Zwar sind neutrale Moleküle mit kovalenten 2e-2c-Se-I-Bindungen nach wie vor als selten einzustufen, die Grundbedingungen für die Bildung derartiger Spezies sind heute allerdings wesentlich besser untersucht und verstanden^[10,12,13].

Es ist schon lange bekannt, dass nukleophile (element-)organische Selenide und Selenocarbonylverbindungen, die aus stabilen Carbenen gebildet wurden, gegenüber Dihalogenmolekülen X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als Donor auftreten können, wobei für $\text{X} = \text{I}$ die daraus gebildeten *charge-transfer*-Spezies i.d.R. eine höhere Stabilität als homologe Schwefelverbindungen aufweisen^[14-16]. Ausgewählte Beispiele für solche Verbindungen mit Iod und Brom sind in *Schema 1.1.1*^[17-19] (Strukturen **A-D**) aufgeführt.



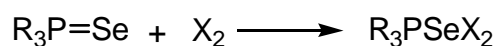
Schema 1.1.1 Beispiele für ausgewählte Selenocarbonyl-Halogen-Komplexe.

Für Phosphanchalkogenide läßt sich neben der oftmals gebrauchten Darstellung mit einer Phosphor-Chalkogen-Doppelbindung auch eine ylidische Grenzstruktur formulieren (s. *Schema 1.1.2*). Gerade diese verdeutlicht gut die LEWIS-basischen Eigenschaften, die sie befähigt, in Metallkomplexen Ligandenfunktion zu übernehmen. Verbindungen mit Wolfram-^[20], Gold-^[21,22], Kupfer-^[23,24] und Quecksilberzentren ^[23,24] sind synthetisiert worden.



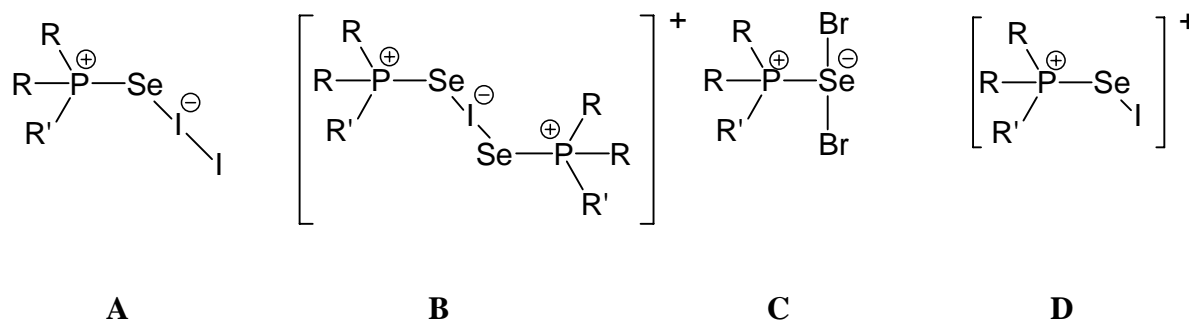
Schema 1.1.2 Grenzstrukturen für $\text{R}_3\text{P}=\text{E}$ (R z.B. Aryl, Alkyl; E = Se, Te).

Die durch direkte Umsetzung der Phosphanselenide mit Halogenen X_2 (X = Br, I; s. *Schema 1.1.3*) gebildeten 1:1-Addukte können mit der Summenformel R_3PSeX_2 beschrieben werden ^[12,25-36]. Über deren Struktur in Lösung und im Festkörper wurde lange spekuliert ^[31], aber erst in jüngster Zeit konnten Festkörperstrukturen der Produkte R_3PSeX_2 (X = Br, I; R = Aryl, Alkyl, Dialkylamino) belegen, dass auch für Phosphanselenid/Halogen-Systeme mehrere Strukturalternativen vorliegen (s. *Schema 1.1.4*).



Schema 1.1.3 Darstellung von R_3PSeX_2 ; R = Aryl, Alkyl, Alkoxy, Diorganylamino; X = Br, I.

So sind im Festkörper für Spezies mit $X = I$ sowohl *molekulare* als auch *ionische* Strukturvarianten nachgewiesen worden. Die von GODFREY *et al.* vorgestellte Struktur für $R_2R'PSeI_2$ ($R, R' = C_6H_5, NMe_2, NEt_2$ ^[29] und $R = tBu, R' = I$ ^[30]) wird als "spoke"-artiges *charge-transfer*-Addukt klassifiziert (Typ **A**, s. *Schema 1.1.4*). Darüber hinaus wurde nachgewiesen, daß neben diesem molekularen Strukturtyp auch eine ionische Variante existiert, bei der zwei Phosphanselenide ein Iodatatom koordinieren ($R, R' = tBu, iPr$ und $R = tBu, R' = iPr$ ^[28,30,33,34]) (Typ **B**, s. *Schema 1.1.4*) ^[12] und damit ein *hypervalentes* $[RSe-I-SeR]$ -Brückensystem generieren, welches große Ähnlichkeit zum ebenfalls (10-I-2)-konfigurierten Triiodid-Anion aufweist. Die 1:1-Umsetzung von I_2 mit $tBu_3P=Se$ führte interessanterweise zur Bildung eines Festkörpers, in dem beide Strukturhabiti (Typ **A** und **B**) in ein und demselben Einkristall vorlagen ^[12,28,30]. Die Umsetzung von Br_2 mit $R_3P=Se$ führt zur oxidativen Addition des Broms in α -Position (Se) und zeichnet sich durch die Bildung eines ebenfalls molekularen Produktes mit *hypervalentem* Selen ($R, R' = NMe_2, NEt_2, C_6H_{11}$ ^[31] und $R, R' = iPr, tBu$ ^[34,35]) (Typ **C**, 10-Se-3 ^[37], s. *Schema 1.1.4*) aus. Die Reaktion von $R_3P=Se$ mit einem Überschuss an Iod führt zu den Kationen der Form $[R_3P-Se-I]^+$ ($NMe_2, N\text{-Morpholyl}$ ^[36], $R, R' = iPr$ und $R = tBu, R' = iPr$ ^[13,33]) (Typ **D**, s. *Schema 1.1.4*), die durch sekundäre weich-weich Wechselwirkungen der Iod- und Selenatome zum anionischen $[I, I_2, I_3]^-$ -Grundgerüst Kontakt haben.



Schema 1.1.4 Strukturalternativen für R_3PSeX_2 .

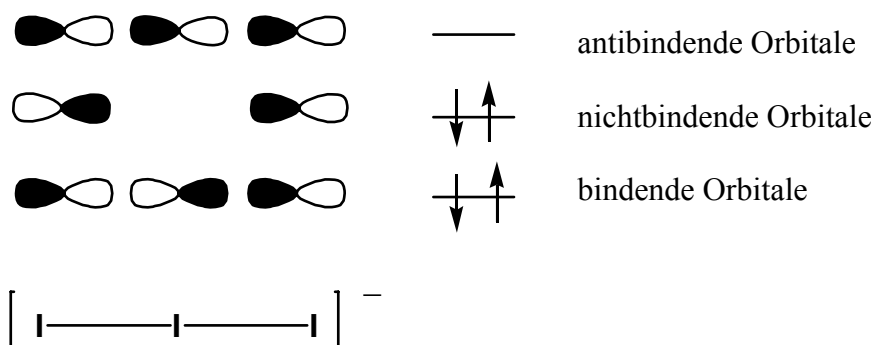
Die Umsetzung vom zweizähligen *Selenocarbonyl*ligand 1,2-Bis(3-methyl-4-imidazolin-2-selone)ethan mit Br_2 ^[38] und IBr ^[39] ist ebenfalls eine oxidative Addition an Selen.

Die vorgestellten Verbindungen zeigen deutlich, dass für Selen/Halogen-Systeme eine große Varianz möglicher Festkörperstrukturen zu existieren scheint. Die Erweiterung auf zweizählige Phosphanselenide und die Variation der selen-gebundenen Substituenten könnten weitere Strukturalternativen hervorbringen.

1.2 Phosphanselenid-Tellur-Halogen-Verbindungen

Es ist schon lange bekannt, dass Selenocarbonylverbindungen^[40-46] und Phosphanselenide^[45-47] mit Aryltellur(II)halogeniden zu stabilen 1:1 Komplexen reagieren. Bisher wurden keine ³¹P-, ⁷⁷Se- und ¹²⁵Te-NMR-Daten veröffentlicht. Die Heterokern-Spektroskopie würde aber wichtige Daten für das Studium solcher Spezies in Lösung hervorbringen.

Die Umsetzung von Phosphanseleniden mit Aryltellurhalogeniden führt nach einem n->σ* Angriff zu Phosphanselenid-aryltellurhalogeniden. Im Endprodukt befindet sich das Te-Atom in der Mitte einer 3c-4e Bindung, die Ähnlichkeit mit I₃⁻ zeigt (s. *Schema 1.2.1*) und ein 10-Te-3 hypervalentes Atom ist^[37].



Schema 1.2.1 MO-Schema (3c-4e) von I₃⁻.

2 Diskussion der Ergebnisse

2.1 Reaktionen von einzähnigen Phosphanseleniden

2.1.1 Halogenierung von Phosphanseleniden

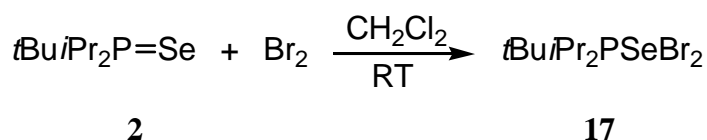
Wie bereits in Kapitel 1.1 ausgeführt wurde sind Triorganophosphanselenide in der Lage, als Donor gegenüber Dihalogennmolekülen aufzutreten. Die Umsetzung von Verbindungen des Typs $R_3P=Se$ ($R = \text{Alkyl, Aryl, Dialkylamino}$) mit Dihalogenen ($X = I, Br, Cl$) führt zu 1:1-Addukten der Zusammensetzung R_3PSeX_2 , wobei sowohl *molekulare* als auch *ionische* Strukturtypen im Festkörper nachgewiesen werden konnten (s. *Schema 1.1.4*).

M. BÄTCHER und F. RUTHE haben in [25] und [34] intensive Untersuchungen über die Umsetzung von Trialkylphosphanseleniden mit Brom durchgeführt, wobei in letzterer Arbeit erstmals röntgenographische Evidenz für die Struktur eines 1:1-Trialkylphosphanselenid-Dibrom-Adduktes erbracht wurde (iPr_3PSeBr_2 und $tBuPr_2PSeBr_2$). tBu_3PSeBr_2 konnte wegen der sperrigen Reste am Phosphor nicht kristallisiert werden.

Um die Reihe der Permutationen zu vervollständigen, sollte auch die Reaktivität von $tBuPr_2PSe$ mit Brom untersucht werden.

2.1.1.1 Umsetzungen von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Brom

Die Reaktion von $tBuPr_2PSe$ **2** mit Brom führt nach *Schema 2.1.1.1* bei RT zum entsprechenden Phosphanseleniddibromid. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lassen sich die Werte für die chemische Verschiebung bei 77.4 ppm und eine P,Se-Kopplungskonstante von 526 Hz (ca. 200 Hz kleiner als in **2**) bestimmen.



Schema 2.1.1.1 Umsetzung von **2** mit Br_2 .

Produkt **17** hat eine Verschiebung zu höherem Feld (2.5 ppm Unterschied) als **2**. Wichtiger ist aber die Kopplungskonstante, die die Stärke der P-Se Bindung beschreibt.

Die Trialkylphosphanselenide **1-4** weisen im ^{31}P -NMR-Spektrum (s. *Tabelle 2.1.1.1*) und im ^{77}Se -NMR-Spektrum eine P,Se-Kopplungskonstante von ca. 700 Hz (entspricht P-Se-Doppelbindung) auf. Die Größe der P,Se-Kopplungskonstante ist vergleichbar mit jener von Me_3PSe oder Et_3PSe ^[48,49]. Diese Kopplungen sind abhängig vom Lösungsmittel und in polaren Lösungsmitteln (CD_3CN ^[50], CD_2Cl_2) ca. 2-3 % kleiner als in Benzol.

Tabelle 2.1.1.1 ^{31}P -NMR-Verschiebungen [ppm] und $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ [Hz] der Phosphanselenide $\text{R}_2\text{R}'\text{PSe}$ ($\text{R}, \text{R}' = i\text{Pr}$ or $t\text{Bu}$) **1-4** und $\text{R}_2\text{R}'\text{PSeBr}_2$ (*: C_6D_6 , **: CD_2Cl_2 , ***: $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{D}_6$).

		R_3P	R_3PSe		R_3PSeBr_2	
		$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(\text{P}, \text{Se})$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(\text{P}, \text{Se})$
$i\text{Pr}_3\text{P=Se}$	1	19.3 [*]	71.1 [*]	709 [*]	69.8 ^{***}	521 ^{***}
			70.6 ^{**}	692 ^{**}		
$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{P=Se}$	2	33.3 [*]	79.9 [*]	713 [*]	77.4 ^{**}	526 ^{**}
			79.5 ^{**}	696 ^{**}		
$t\text{Bu}_2i\text{PrP=Se}$	3	46.9 [*]	84.6 [*]	706 [*]	82.9 ^{**}	520 ^{**}
			84.4 ^{**}	688 ^{**}		
$t\text{Bu}_3\text{P=Se}$	4	62.0 [*]	93.8 [*]	709 [*]	83.0 ^{***}	514 ^{***}
			93.3 ^{**}	693 ^{**}		

Phosphanselenide **1-4** zeigen steigende ^{31}P -NMR-Tieffeldverschiebungen mit steigender α -Ramifikation der Alkylgruppen. Verglichen mit den ^{31}P -NMR-Daten der analogen Trialkylphosphane sind die Selenide **1-4** ca. 30-50 ppm tieffeldverschoben. Die Bromaddukte hingegen zeigen leichte Hochfeldverschiebungen. In $\text{R}_2\text{R}'\text{PSeBr}_2$ Verbindungen sind die P,Se-Kopplungskonstanten i.d.R. ca. 200 Hz kleiner als in **1-4**, was etwa einer P-Se Einfachbindung entspricht.

In den ^{77}Se -NMR-Spektren (s. *Tabelle 2.1.1.2*) besteht keine direkte Korrelation zwischen Phosphanseleniden und steigender α -Ramifikation der Alkylgruppen. Aus dem Vergleich von $\text{Me}_3\text{P=Se}$ ($\delta^{77}\text{Se} = -235$ ppm ^[48]) über $\text{Et}_3\text{P=Se}$ ($\delta^{77}\text{Se} = -428$ ppm ^[49]) zu $i\text{Pr}_3\text{P=Se}$ ($\delta^{77}\text{Se} = -484$ ppm ^[49]) können Hochfeldverschiebungen mit steigender α -Ramifikation

korreliert werden. Im Fall von **1** ($\delta^{77}\text{Se} = -490$ ppm) und **3** ($\delta^{77}\text{Se} = -400$ ppm) wird keine lineare Steigerung von $\delta^{77}\text{Se}$ (in **2** $\delta^{77}\text{Se} = -499$ ppm) beobachtet^[35] (s. *Tabelle 2.1.1.2*).

Tabelle 2.1.1.2 ^{77}Se -NMR-Verschiebungen [ppm] von Phosphanseleniden $t\text{Bu}_n(i\text{Pr})_{3-n}\text{PSe}$.

	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
	$i\text{Pr}_3\text{PSe}$	$t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe}$	$t\text{Bu}_2i\text{PrPSe}$	$t\text{Bu}_3\text{PSe}$
	1	2	3	4
in C_6D_6	- 490	- 499	- 400	- 420
in CH_2Cl_2	- 482	- 493	- 394	- 417
in CH_3CN	- 485	- 497	- 398	- 421

Für $t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeBr}_2$ wurde ein ^{77}Se -NMR-Spektrum aufgenommen, welches mit $\delta = 537$ ppm ($^1J(\text{P},\text{Se}) = 522$ Hz) gegenüber **2** ($\delta = -482$ ppm, $^1J(\text{P},\text{Se}) = 688$ Hz) einen signifikanten Tieffeldshift von ca. 1000 ppm aufweist. Von der Serie $\text{R}_2\text{R}'\text{PSeBr}_2$ ($\text{R}, \text{R}' = i\text{Pr}$ und/oder $t\text{Bu}$) wurde nur für $i\text{Pr}_3\text{PSeBr}_2$ das ^{77}Se -NMR-Spektrum ($\delta = 409$ ppm; $^1J(\text{P},\text{Se}) = 521$ Hz)^[34,35] gemessen. Für das vergleichbare Produkt aus der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}=\text{Se}$ mit Br_2 in [31] konnte weder eine $^1J(\text{P},\text{Se})$ -Kopplungskonstante noch ^{77}Se -NMR-Daten bestimmt werden.

Die vom isolierten Produkt erhaltenen Elementaranalysen bestätigen die in *Schema 2.1.1.1* vorgeschlagene 1:1-Stöchiometrie. Die durchgeführten massenspektrometrischen Experimente untermauern zusätzlich die schon in [31,34] gemachte Annahme, dass die Bromoxidationsprodukte von Phosphanseleniden gegenüber ihren Iodhomologen^[34] eine höhere Hydrolysetendenz aufweisen. So zeigt sich in den nach FAB-Methode angefertigten Massenspektren das Kation $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{POH})^+$ im positiven Bereich (m/z (%) = 191 [65]). Auch andere Abbauprodukte wie $(t\text{Bu})^+$ (m/z (%) = 57 [100]) und $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe})^+$ (m/z (%) = 255 [38]) sind nachweisbar. Das vom Produkt ableitbare Kation 333 $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeBr})^+$ ist gut detektierbar mit einer relativen Intensität von 90%. Das Molekülion $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeBr}_2)^+$ besitzt eine schwache relative Intensität von 4%. Auch im negativen Signalbereich ist das Molekülion $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeBr}_2)^-$ schwer detektierbar (m/z (%) = 414 [6]). Zusätzlich angefertigte EI-Massenspektren zeigen deutlich den Abbau des Produkts unter diesen Bedingungen: $(i\text{PrPSe}+2\text{H})^+$ (m/z (%) = 156 [100]), $(t\text{Bu})^+$ (m/z (%) = 57 [95]), $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe})^+$ (m/z (%) = 254 [50]), $(i\text{Pr}_2\text{PSe}+\text{H})^+$ (m/z (%) = 198 [40]) und $(\text{PSe})^+$ (m/z (%) = 111 [12]).

Nach [18, 19, 35] zeigen die Raman-Spektren von T-artigen Verbindungen mit symmetrischen Br-E-Br Gruppen ($E = S, Se$) ein starkes Signal bei ca. 160 cm^{-1} , das für die symmetrische Schwingung des Br-E-Br-Systems charakteristisch ist. Die asymmetrische Schwingung erscheint etwas schwächer bei ca. 190 cm^{-1} . Die für **17** erhaltenen Ergebnisse zeigen eine dominierende Emission bei $164\text{ cm}^{-1}(\nu_s)$ und ein etwas schwächeres Signal bei $190\text{ cm}^{-1}(\nu_{as})$.

Röntgenstrukturanalyse von tert-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**)

Es konnten Kristalle der Ausgangsverbindung **2** isoliert und durch RSA charakterisiert werden. Verbindung **2** kristallisiert in der Raumgruppe $Pna2_1$ des orthorhombischen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. *Abbildung 2.1.1.1*). Ein Kohlenstoffatom (C6), das zu einer Isopropyl Gruppe gehört, ist ungeordnet.

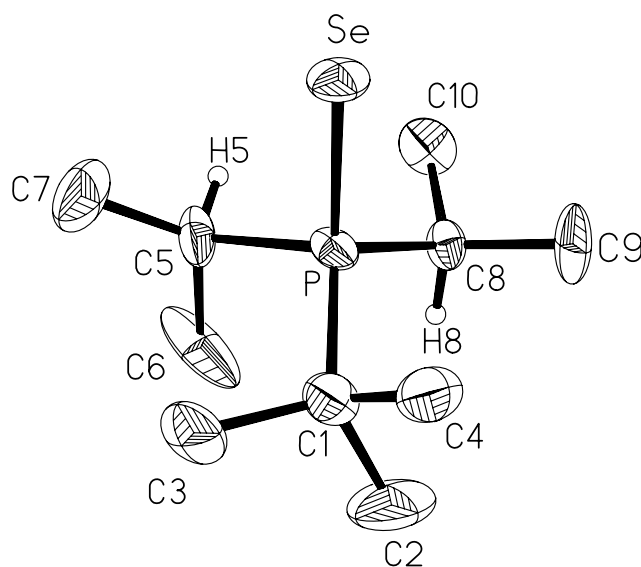


Abbildung 2.1.1.1 Kristallstruktur von **2** (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Außer H5 und H8 sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Es wurden zwei ähnliche Strukturen publiziert, nämlich die von $t\text{Bu}_3\text{PSe}$ (**4**)^[51] und $i\text{Pr}_3\text{PSe}$ (**1**)^[31]. Das Phosphoratom weist eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre auf, wobei der kleinste Winkel am Phosphor zwischen den beiden Isopropylgruppen zu finden ist ($\angle(\text{C5-P-C8})\ 100.3(4)^\circ$). Die anderen Winkel sind 8° bzw. 11° ($\angle(\text{C1-P-C5})\ 108.4(4)^\circ$ und $\angle(\text{C1-P-C8})\ 111.7(4)^\circ$) größer als $\angle(\text{C5-P-C8})$. Der Unterschied von 3° kann

erklärt werden durch die *cis*-Orientierung von H5 zu Se, bezogen auf die (C5-P-C8)-Ebene und des Se Atom, während H8 *trans*-orientiert ist. Die C-P-Se Winkel weisen ebenfalls eine große Abweichung vom idealen Tetraederwinkel auf ($\angle(\text{C1-P-Se})$ $116.5(3)^\circ$, $\angle(\text{C8-P-Se})$ $111.95(15)^\circ$ und $\angle(\text{C5-P-Se})$ $106.6(3)^\circ$). Vergleicht man diese Strukturdaten mit den Werten des Triisopropylphosphanselenides, so fällt auf, dass dort die entsprechenden Parameter eine Tendenz zum idealen Tetraederwinkel aufweisen (z.Vgl. [31]: $\angle(\text{C1-P1-C4})$ $105.56(9)^\circ$ bzw. $\angle(\text{C6-P2-C9})$ $104.93(9)^\circ$, $\angle(\text{C1-P1-C1'})$ $112.20(15)^\circ$ bzw. $\angle(\text{C6-P2-C6'})$ $112.86(16)^\circ$, $\angle(\text{C1-P1-Se1})$ $110.97(8)^\circ$ bzw. $\angle(\text{C4-P1-Se1})$ $111.34(10)^\circ$ und $\angle(\text{C6-P2-Se2})$ $110.68(8)^\circ$ bzw. $\angle(\text{C9-P2-Se2})$ $112.54(11)^\circ$). In $t\text{Bu}_3\text{PSe}$ [51] sind alle Winkel ($\angle(\text{C-P-C})$ $110.02(5)^\circ$ bzw. $\angle(\text{C-P-Se})$ $108.91(5)^\circ$) gleich, weil zwei *tert*-Butylgruppen symmetriegeneriert sind.

In **2** weisen auch die P-C-Bindungslängen eine große Differenz auf: (P-C1 $180.1(8)$ pm, P-C8 $184.3(4)$ pm und P-C5 $194.0(8)$ pm). Entsprechend des erhöhten sterischen Drucks der Alkylreste in **4** [51] erhöht sich dort gegenüber **2** der Betrag der durchschnittlichen P-C-Bindungslänge auf 190.8 pm (z.Vgl. **2**: P-C 186.2 pm). In **1** hat die durchschnittliche P-C-Bindungslänge den kleinsten Wert (183.6 pm). Der P=Se-Bindungsparameter wird für **2** mit P-Se 212.0 pm im Vergleich zu **1** (z.Vgl. [31]: P1-Se1 $212.44(9)$ pm bzw. P2-Se2 $212.12(9)$ pm) und **4** (z.Vgl. [51]: P-Se $213.26(6)$ pm) um ca. 0.1 - 1.0 pm erniedrigt und liegt damit zwischen diesem und dem für $\text{Me}_3\text{P=Se}$ bestimmten Wert von P-Se $211.1(3)$ pm [52].

Röntgenstrukturanalyse von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenodibromid (**17**)

Verbindung **17** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **17** (s. *Abbildung 2.1.1.2*). Die ausgehend von den ^{31}P -NMR-Daten aufgestellte These einer Phosphor-Selen-Einfachbindung kann durch das Vorhandensein einer hypervalenten 10-Se-3-Anordnung belegt werden.

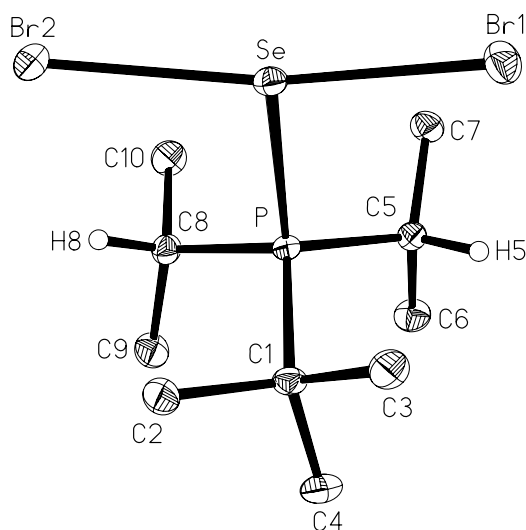


Abbildung 2.1.1.2 Kristallstruktur von **17**.

Die P-Se-Bindungslänge ist mit 228.67(4) pm gegenüber dem Edukt **2** (P=Se 212.0 pm) deutlich verlängert und spiegelt die im NMR-Experiment gefundene noch stärker reduzierte P,Se-Kopplungskonstante wieder.

Die **17** verwandten Strukturen der Phosphanselenid-Bromadditionsprodukte $R_2R'PSeBr_2$ ($R, R' = NMe_2, C_6H_{11}$ [31] und $R, R' = iPr, tBu$ [34,35]) zeigen das gleiche T-artige Strukturelement und sehr ähnliche kristallographische Eckdaten. Die dort bestimmten P-Se-Abstände liegen im gleichen Wertebereich (s. *Tabelle 2.1.1.3*). Die [Br-Se-Br]-Einheit in **17** ist mit Bindungsabständen von Se-Br1 253.64(3) pm und Se-Br2 264.95(3) pm durch starke Asymmetrie ($\Delta d(Se-Br)$ ca. 11.3 pm) gekennzeichnet.

Tabelle 2.1.1.3 Wichtige Bindungslängen (P-Se, Se-Br), intermolekulare Kontakte (Br...Br, Se...Br) [pm] und Winkel [°] in Phosphanselenodibromiden. *i*Pr₃PSeBr₂ kristallisiert in zwei verschiedenen kristallinen Phasen: #1 und #2).

	P-Se	Se-Br		Br...Br	Br...Se	Br-Se-Br
(NMe ₂) ₃ PSeBr ₂ ^[31]	226.2			-	-	174.6
(C ₆ H ₁₁) ₃ PSeBr ₂ (mol1) ^[31]	227.1	256.8,	256.6	-	-	169.1
(C ₆ H ₁₁) ₃ PSeBr ₂ (mol2) ^[31]	225.4	259.1	255.6	361.5	-	169.2
<i>i</i> Pr ₃ PSeBr ₂ #1 ^[34]	226.8	252.5,	264.4	-	-	167.2
<i>i</i> Pr ₃ PSeBr ₂ #2(mol1) ^[34]	227.3	257.6,	260.2	361.2	346.2	169.2
<i>i</i> Pr ₃ PSeBr ₂ #2(mol2)	227.2	254.2,	260.1	361.2	346.2	168.2
<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeBr ₂ ^[34]	230.4	255.5,	262.9	358.9	-	159.2
<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSeBr ₂	228.7	253.6,	264.9	388.0	381.7	167.1

Eine noch größere Asymmetrie ($\Delta d(\text{Se-Br})$ ca. 11.9 pm) findet sich in *i*Pr₃PSeBr₂#1. Die in [31] und [34] vorgestellten Verbindungen weisen eine etwas geringere Asymmetrie als **17** auf. Die kleinsten Werte ($\Delta d(\text{Se-Br})$ ca. 0.2 und 3.5 pm) sind in (C₆H₁₁)₃PSeBr₂, welches mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Die [Br-Se-Br]-Einheit zeichnet sich durch eine Abweichung von der Linearität aus ($\angle(\text{Br-Se-Br})$ 167.104°). Die in [31] und [34] gefundenen Br-Se-Br Winkel weisen deutlich darauf hin, dass im Schnitt beide Bromatome am jeweiligen Selen vom Alkyl-tragenden Phosphorzentrum Abstand suchen. *t*Bu₂*i*PrPSeBr₂, mit den sperrigsten Gruppen am Phosphor, hat den kleinsten Br-Se-Br Winkel. (NMe₂)₃PSeBr₂ hingegen hat mit 174.6° den größten Winkel (s. *Tabelle 2.1.1.3*).

In **17** befinden sich die beiden *i*Pr-methin-Wasserstoffatome in *synclinaler* H-C-P-Se Konformation (H5-C5-P-Se θ = 73.3°; H8-C8-P-Se θ = - 49°) (s. *Abbildung 2.1.1.3*). Diese Konformation wird vermutlich durch die [H...Br] intermolekularen Kontakte (H(5)...Br(1) 299 pm, H(8)...Br(2) 267 pm) stabilisiert. Kontakte gleicher Art weisen auch *i*Pr₃PSeBr₂ und *t*Bu₂*i*PrPSeBr₂ auf ^[35] (s. *Tabelle 2.1.1.4*).

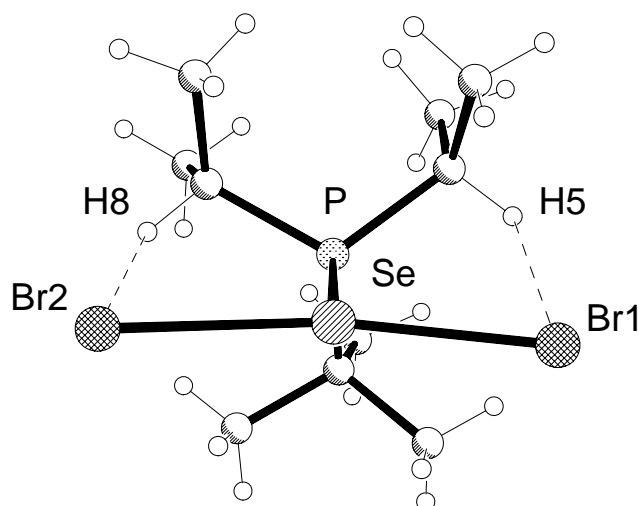


Abbildung 2.1.1.3 H...Br intermolekulare Kontakte in **17**.

Die Br2-Se-P-C8 und Br1-Se-P-C5 Torsionswinkel in **17** haben eine *synperiplanare* (24.3°) bzw. eine *synclinale* (-36.9°) Konformation (nur $|12.3^\circ|$ Unterschied). In *iPr*₃PSeBr₂#1 befinden sich beide Bromatome jeweils in nahezu identischer Weise in *synperiplanarer* Stellung zu einem Alkylrest am Phosphor (Br1-Se-P-C7 $\vartheta = -28.46(7)^\circ$ und Br2-Se-P-C4 $\vartheta = 29.90(8)^\circ$). In allen Verbindungen, die in [35] vorgestellt wurden, ist der Unterschied zwischen den betrachteten Br-Se-P-C Torsionswinkeln sehr klein. Der größte Unterschied findet sich mit 33.4° bei *tBu*₂*iPr*PSeBr₂ (s. *Tabelle 2.1.1.4*).

Tabelle 2.1.1.4 Intramolekulare Interaktionen C-H...Br [pm] und ausgewählte Torsionswinkel in Phosphanselenodibromiden [°].

<i>i</i> Pr ₃ PSeBr ₂ ^[35]	H(4)···Br(2)	272	Br(2)-P-Se-C(4)	29.9
	H(7)···Br(1)	280	Br(1)-P-Se-C(7)	-28.5
<i>i</i> Pr ₃ PSeBr ₂ (mol1) ^[35]	H(4)···Br(1)	283	Br(1)-P-Se-C(4)	-33.2
	H(7)···Br(2)	267	Br(2)-P-Se-C(7)	26.8
<i>i</i> Pr ₃ PSeBr ₂ (mol2)	H(10)···Br(3)	276	Br(3)-P-Se-C(10)	-28.6
	H(16)···Br(4)	274	Br(4)-P-Se-C(16)	27.4
<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeBr ₂ ^[35]	H(1)···Br(1)	262	Br(1)-P-Se-C(1)	-15.8
	H(9C)···Br(2)	271	Br(2)-P-Se-C(8)	49.2
<i>t</i> BuiPr ₂ PSeBr ₂ ^[35]	H(5)···Br(1)	299	Br(1)-P-Se-C(5)	-36.9
	H(8)···Br(2)	267	Br(2)-P-Se-C(8)	24.3

In **17** verbinden zwei T-artige [Br-Se-Br]-Einheiten sich miteinander durch Br...Se (Se-Br1 381.68(3) pm) und Br...Br (Br1-Br1 388.02(4) pm) Wechselwirkungen, welche zu *Dimeren* führen (s. *Abbildung 2.1.1.4*). Die kürzere Se-Br-Bindung ist in diesen intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt. Es ist zu beachten, dass auch intermolekulare H...Br Kontakte (H5-Br2 305.3 pm, H2-Br1 298.2 pm) auftreten, aber keine H...Se Kontakte.

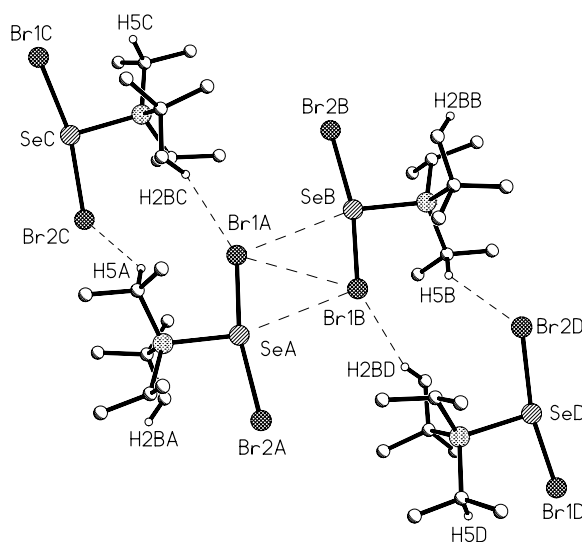


Abbildung 2.1.1.4 Packungsbild von **17**.

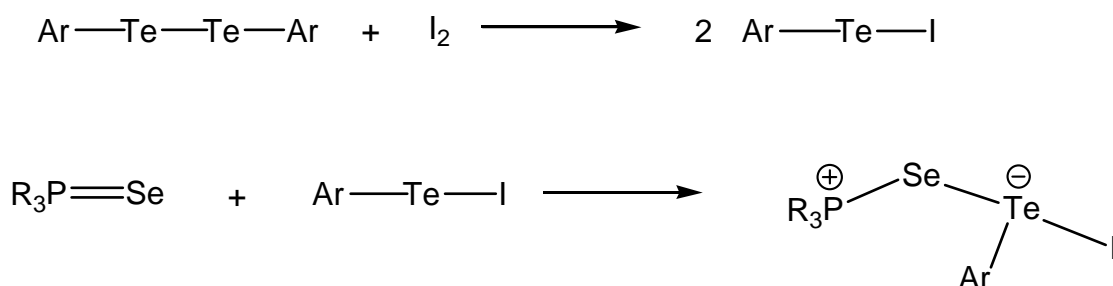
Im Kristall II von $i\text{Pr}_3\text{PSeBr}_2$ ^[34] werden zwei *terminale* Se...Br-Interaktionen in der asymmetrischen Einheit beobachtet. Zudem werden durch *überbrückende* Br...Br-Kontakte zwischen zwei Einheiten kurze *tetramere* Ketten aufgebaut (s. *Tabelle 2.1.1.3*). Br...Br-Wechselwirkungen sind auch in $t\text{Bu}_2i\text{PrPSeBr}_2$ beobachtet und binden die Moleküle in unendlichen Ketten (Br...Br 358.9 pm). In der in [31] vorgestellten Festkörperstruktur von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PSeBr}_2$ sind analoge Br...Br-Kontakte für eines der beiden dort beschriebenen unabhängigen Moleküle gefunden worden (Br...Br 361.5 pm).

2.1.2 Aryltelluriodid-Komplexe mit einzähnigen Phosphanseleniden

Aryltelluriodide (in der Literatur bezeichnet als Arentellurenyliodide oder als Aryl(iod)tellane) sind isoelektronisch mit I_2 . Deren Umsetzung mit Phosphanseleniden führt zur besseren Löslichkeit der finalen Komplexe. Mit dem ^{125}Te -Kern gibt es eine neue NMR-Sonde, die für die Lösungseigenschaften der Moleküle Daten liefert.

Organotellurate(II) mit hypervalenten 10-Te-3-Atomen sind schon länger bekannt und wurden erstmals Mitte der sechziger Jahre von FOSS ^[53,54] dargestellt. Anionische Aryltellurate(II) wurden in Form der Tetramethylammonium-di(thiocyanato)- und -di(selenocyanato)phenyltellurate(II) von HAUGE und VIKANE erstmals erhalten und auch strukturell untersucht ^[55]. Später kamen Phenylidihalogenotellurate(II) mit Tetraphenylarsonium-Kationen als Gegenion hinzu ^[56]. Die Koordination von Phosphanseleniden an Aryltellurbromiden gelang erstmals VIKANE ^[46], HUSEBYE ^[47], und kürzlich J. JESKE ^[30].

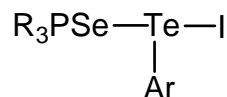
Die Reaktion zwischen Phosphanseleniden und Aryltelluriodid läuft in zwei Stufen. Die erste ist der oxidative Angriff des Iods an die Te-Te-Bindung unter Bildung von Aryltelluriodid (s. *Schema 2.1.2.1*).



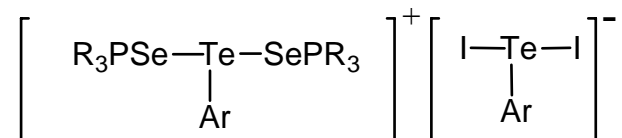
Schema 2.1.2.1 Umsetzung von R_3PSe mit $ArTeI$.

Für die zweite Stufe stellte sich die Frage, wie sich ein Aryltelluriodid, das isoelektronisch zu I_2 ist, gegenüber Trialkylphosphanseleniden verhält. Verglichen mit den im Kap. 1.1 (s. *Schema 1.1.4*) behandelten R_3PSe/I_2 -Addukten wären zwei Möglichkeiten gegeben:

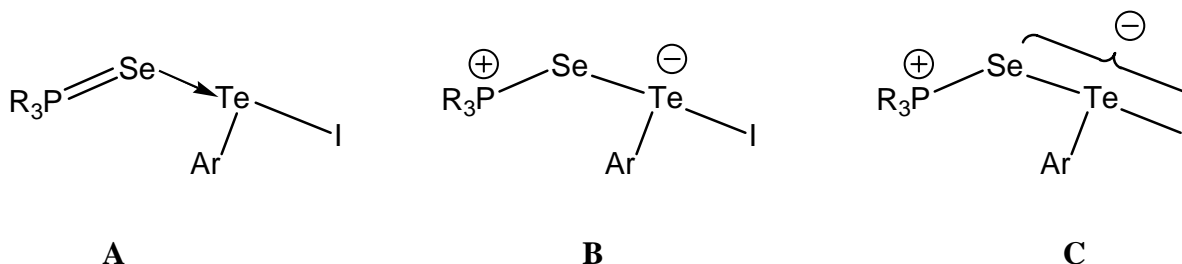
- a) das Selenatom koordiniert am Tellur, das daraufhin eine T-förmige Umgebung erhält mit voraussichtlich linearer Se-Te-I-Einheit:



- b) Es findet eine Disproportionierung zum Bis(trialkylphosphanseleno)-aryltelluronium-Kation und Aryldiiodotellurat(II)-anion statt:



Die in [30, 45, 46] beschriebenen Strukturen wiesen Strukturtyp **a**) auf. In diesem Fall kann die Se-Te-Bindung als koordinative Bindung bezeichnet werden (Typ **A**, *Schema 2.1.2.2*) oder als kovalente Bindung (Typ **B** und **C**, *Schema 2.1.2.2*). Für Typ **B** und **C** befindet sich die positive Ladung am Phosphor, während die negative Ladung am Tellur liegt (Typ **B**). Man kann sie auch als über Selen, Tellur und Iod delokalisiert beschreiben (Typ **C**).



Schema 2.1.2.2 Verschiedene Beschreibungen von $\text{R}_3\text{PSeTe}(\text{Ar})\text{I}$.

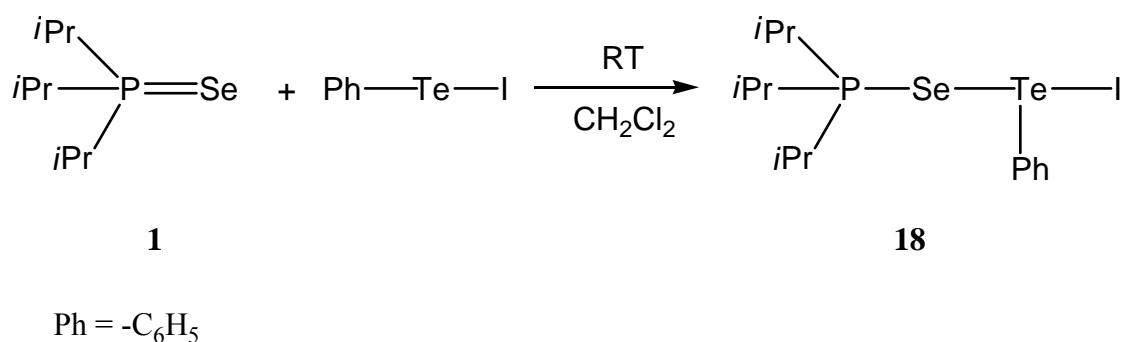
Die Heterokerne dieser Produktklasse bieten über die entsprechenden ^{125}Te , ^{77}Se und ^{31}P -NMR-Spektren wichtige Daten für das Studium dieser Spezies in Lösung.

In den nächsten Kapiteln werden Komplexe mit verschiedenen Resten am Phosphor ($i\text{Pr}_3$, $t\text{Bu}i\text{Pr}_2$, $t\text{Bu}_2i\text{Pr}$, $t\text{Bu}_3$) und am Tellur (Ph, Tol, Anis, Mes) charakterisiert werden. Die Komplexe **18-21** werden im Vergleich mit **22-25**, **26-29** und **30-33** einzeln beschrieben unter Angabe von relevanten Literaturbeispielen. Diese wiederholen sich im Fall von **22-25**, **26-29** und **30-33**.

2.1.2.1 Umsetzungen von Triisopropylphosphanselenid mit Aryltelluriiodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes)

Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Phenyltelluriodid

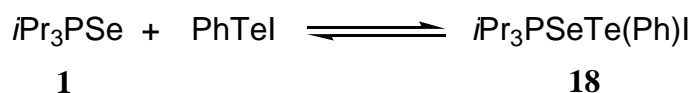
Die Reaktion von Triisopropylphosphanselenid **1** mit Phenyltelluriodid führt nach *Schema 2.1.2.3* bei RT zum entsprechenden Triisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (**18**).



Schema 2.1.2.3 Umsetzung von **1** mit PhTeI.

Die erhaltene ³¹P-NMR-Verschiebung des Produktes **18** (δ = 66.5 ppm) und der zugehörige P,Se-Kopplungswert von ¹J(P,Se) = 610 Hz unterscheiden sich deutlich von den Daten für **1** (s. Kap. 2.1.1.1: δ = 70.6 ppm, ¹J(P,Se) = 692 Hz). Im ⁷⁷Se-NMR ist bei δ = -245 ppm ein breites Dublett zu beobachten, das im Vergleich mit **1** (s. Kap. 2.1.1.1) eine Tieffeldverschiebung von ca. 240 ppm zeigt.

Die Breite des Signals resultiert aus Austauschreaktionen zwischen freiem Phosphanselenid und Komplex **18**. Ausschlaggebend ist die Tatsache, dass diese Reaktionen auf der NMR-Zeitskala sehr schnell ablaufen können, so dass in den Spektren i.d.R. nur ein *gemitteltes* Signal der austauschenden Spezies detektiert wird (s. *Schema 2.1.2.4*)^[25,57-59].



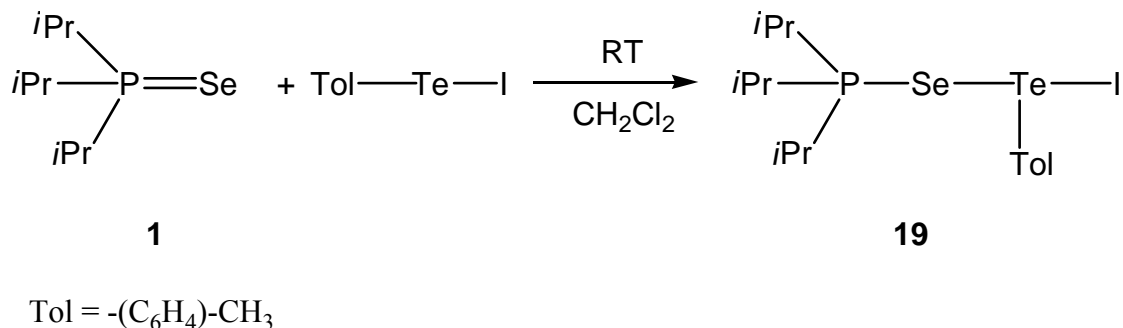
Schema 2.1.2.4 Austauschreaktionen in der Lösung.

Die Se,P-Kopplungskonstante hat einen Wert von ¹J(Se,P) = 612 Hz (± 5%). Aufgrund der Signalbreite muss eine Toleranz von ca. 5% berücksichtigt werden. Im Vergleich zu Alkyl-

und Aryltellurhalogeniden ((Me₃Si)₃CTeI: $\delta^{125}\text{Te} = 1185 \text{ ppm}$ [60], 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂TeI: $\delta^{125}\text{Te} = 842 \text{ ppm}$ [61], 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂TeI: $\delta^{125}\text{Te} = 1162 \text{ ppm}$ [61], 2,4,6-Me₃C₆H₂TeI: $\delta^{125}\text{Te} = 867 \text{ ppm}$), ist das ^{125}Te -NMR-Signal von Komplex **18** ($\delta = 830 \text{ ppm}$) um 12-245 ppm hochfeldverschoben (s. *Tabelle 2.1.2.1*).

Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit *p*-Tolyltelluriodid

Phosphanselenid **1** reagiert mit *p*-Tolyltelluriodid zum Triisopropylphosphanselenid-*p*-tolyltelluriodidtelluriodid (**19**) (s. *Schema 2.1.2.5*). Im ^{31}P -NMR-Spektrum lassen sich die Werte für die chemische Verschiebung von $\delta = 67.5 \text{ ppm}$ und eine P,Se-Kopplungskonstante von $^1J(\text{P,Se}) = 628 \text{ Hz}$ bestimmen. Der P,Se-Kopplungswert ist größer als in **18**, weil Tolyl ein schwächer elektronenziehender Substituent als Phenyl ist. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt ein breites Dublett bei $\delta = -211 \text{ ppm}$ mit einer P,Se-Kopplungskonstante von $^1J(\text{Se,P}) = 624 \text{ Hz} (\pm 5\%)$. Im ^{125}Te -NMR-Spektrum ist ein breites Singulett bei $\delta = 848 \text{ ppm}$ zu beobachten, was ebenfalls auf einen raschen Ligandenaustausch wie bei **18** hindeutet (s. *Tabelle 2.1.2.1*).



Schema 2.1.2.5 Umsetzung von **1** mit TolTeI.

Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphanselenid-*p*-tolyltelluriodid (**19**)

Verbindung **19** kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/n des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **17** (s. *Abbildung 2.1.2.1*). Im Kristall liegt der Komplex **19** mit nahezu linearer Se-Te-I-Einheit und einem hypervalenten 10-Te-3 vor ($\angle \text{Se-Te-I} = 174.247(9)^\circ$, $\angle \text{C10-Te-Se} = 90.44(7)^\circ$, $\angle \text{C10-Te-I} = 92.29(7)^\circ$). Die Te-I-Bindung ist im Vergleich zu ähnlichen Aryldiiodotelluraten fast gleich lang (Te-I 297.66(4) pm, gegenüber mittleren

295.9 pm im $\text{Ph}_4\text{AsPhTeI}_2$ ^[56] und $\text{Et}_4\text{N}(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{TeI}_2$ ^[62]). Mit 277.35(4) pm ist die Te-Se-Bindung erheblich verkürzt im Vergleich zu $t\text{Bu}_3\text{PSe/Te(Anis)I}$ (P-Se 290.59(8) pm ^[28]) und fast so kurz wie die Te-Se-Bindung in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PSe/Te(Ph)I}$ (276.3 pm ^[47]).

Die P-Se-Bindungslänge (218.32(7) pm) liegt zwischen der P-Se-Doppelbindung in $i\text{Pr}_3\text{PSe}$ (212.44(9) pm ^[35]) und der P-Se-Einzelbindung in $i\text{Pr}_3\text{PSeBr}_2$ (226.81(5) pm ^[34]).

Die Te-I-, Se-Te- und P-Se-Bindungslängen sind abhängig von den Phosphor-Substituenten und den Aryl-Substituenten am Tellur. Im Packungsbild sind keine signifikanten Wechselwirkungen zu beobachten.

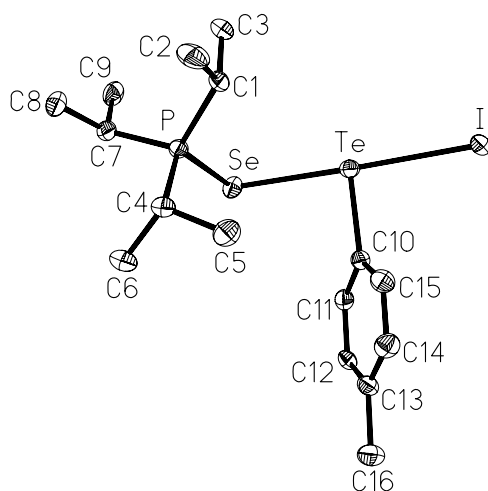
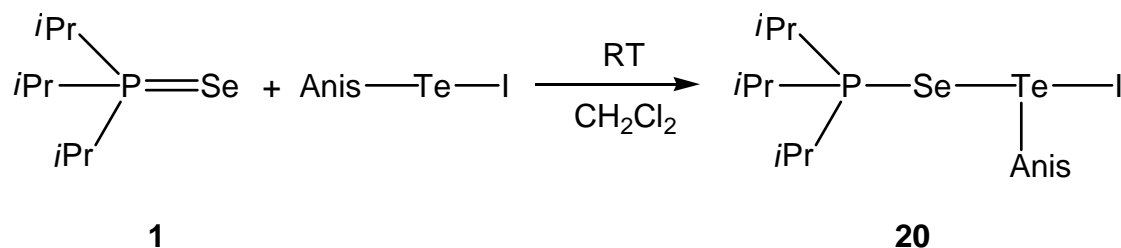


Abbildung 2.1.2.1 Kristallstruktur von **19**.

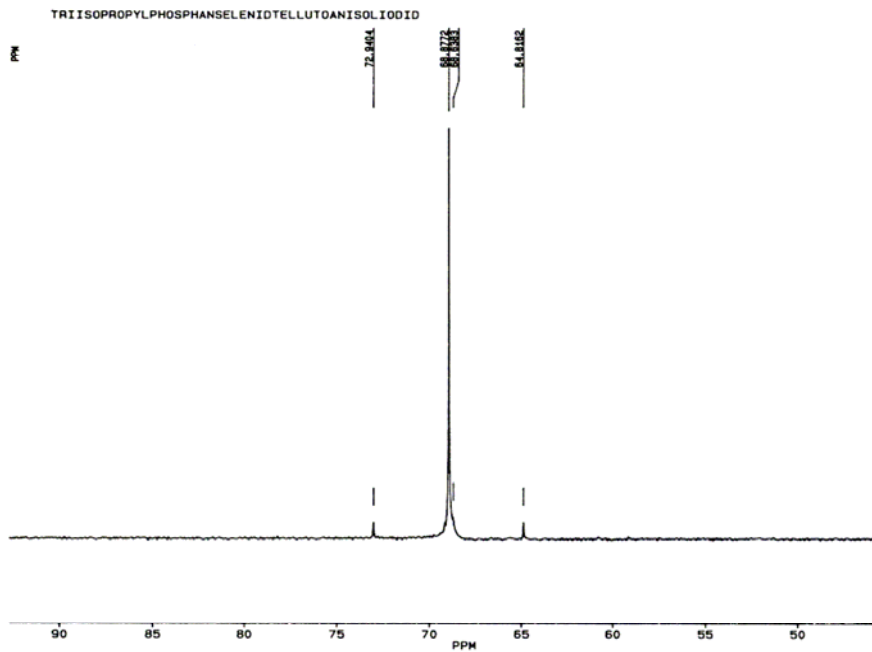
Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Anisyltelluriodid

Die Reaktion von Triisopropylphosphanselenid **1** mit Anisyltelluriodid führt nach *Schema 2.1.2.6* zum entsprechenden Triisopropylphosphanselenid-Anisyltelluriodid (**20**).



Anis = $-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCH}_3$

Schema 2.1.2.6 Umsetzung von **1** mit AnisTeI.



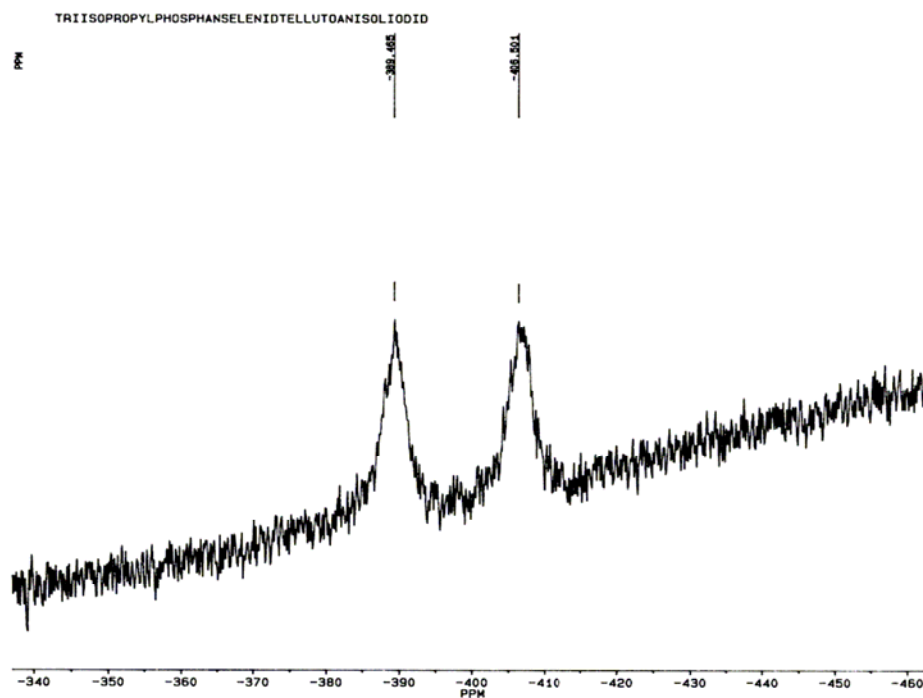


Diagramm 2.1.2.2 ^{77}Se -NMR-Spektrum von **20**.

Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei 843 ppm (s. *Diagramm 2.1.2.3*), das fast den gleichen Signalbereich wie **18** und **19** aufweist (z. Vgl. **18** $\delta = 830$ ppm, **19** $\delta = 848$ ppm) (s. *Tabelle 2.1.2.1*).

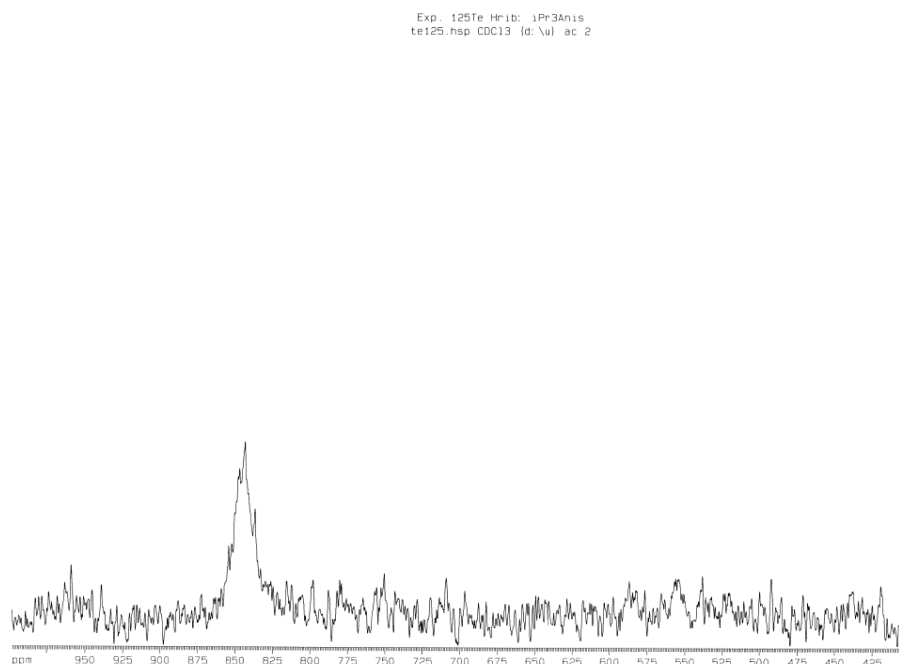
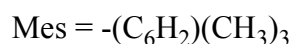
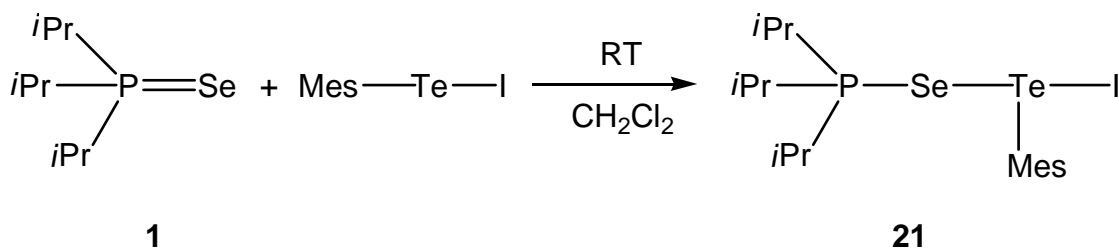


Diagramm 2.1.2.3 ^{125}Te -NMR-Spektrum von **20**.

Umsetzung von Triisopropylphosphanselenid mit Mesityltelluriodid

Triisopropylphosphanselenid (**1**) reagiert mit Mesityltelluriodid nach *Schema 2.1.2.7* unter Bildung des Triisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodides (**21**).

**Schema 2.1.2.7** Umsetzung von **1** mit MesTeI.

Der Komplex **21** gibt in ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei 67.4 ppm mit einer P,Se-Kopplungskonstante von 631 Hz. Die ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Dublett bei $\delta = -289$ ppm ($^1J(\text{Se},\text{P}) = 637$ Hz ($\pm 5\%$)), und ein Singulett bei $\delta = 662$ ppm. **21** weist im ^{125}Te -NMR eine große Hochfeldverschiebung im Vergleich zu **18**, **19** und **20** auf und das führt zu den Ausgangsverbindungen zurück. Dimesitylditellurid (**16**) ($\delta = 189.8$ ppm) ist mit 230-265 ppm hochfeldverschoben verglichen mit Diphenylditellurid (**13**) ($\delta = 420.5$ ppm), Di-p-tolylditellurid (**14**) ($\delta = 423.6$ ppm) und Dianisylditellurid (**15**) ($\delta = 455.0$ ppm) (s. *Tabelle 2.1.2.1*).

Tabelle 2.1.2.1 ^{31}P -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Verschiebungen [ppm] und $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ [Hz] Kopplungskonstante (kursiv) von Phosphanselenid-telluriodiden **18-21** (CDCl_3).

	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(\text{P}, \text{Se})$	$\delta^{77}\text{Se}$	$^1J(\text{Se}, \text{P})$	$\delta^{125}\text{Te}$
<i>iPr</i> ₃ PSeTe(Ph)I (18)	66.5	609.7	-245	612 ($\pm 5\%$)	830
<i>iPr</i> ₃ PSeTe(Tol)I (19)	67.5	628.4	-211	624 ($\pm 5\%$)	885
<i>iPr</i> ₃ PSeTe(Anis)I (20)	68.6	655.6	-398	650 ($\pm 5\%$)	843
<i>iPr</i> ₃ PSeTe(Mes)I (21)	67.4	631.3	-289	637 ($\pm 5\%$)	662

Röntgenstrukturanalyse von Triisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (**21**)

Verbindung **21** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **21** (s. *Abbildung 2.1.2.2*).

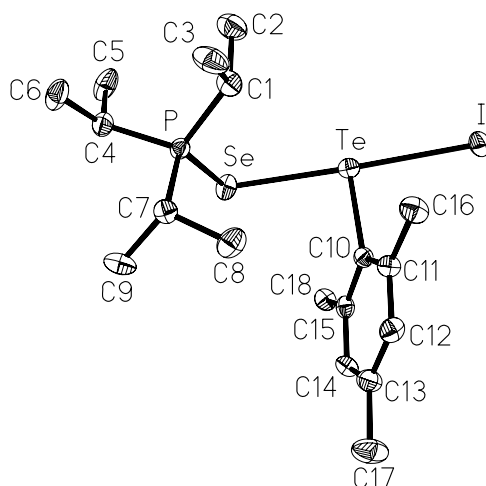


Abbildung 2.1.2.2 Kristallstruktur von **21**.

Das hypervalente Tellur-Atom liegt in der Mitte einer 3c-4e-Bindung und die Se-Te-I-Einheit ist fast linear (Se-Te-I 173.215(14), C10-Te-Se 91.01(9), C10-Te-I 93.21(9) °). Die P-Se, Se-Te und Te-I (Se-P 218.25(10), Te-Se 277.98(5), Te-I 298.74(4) pm) Bindungsabstände sind maximal 1 pm unterschiedlich zu **19**. Das beweist, dass der Tausch von Toluol (**19**) gegen Mesityl (**21**) keine großen Änderungen in den Bindungslängen bewirkt. Das Iod-Atom akzeptiert eine intermolekulare Wasserstoffbrücke (H4...I 307.5 pm), durch die die Moleküle zu unendlichen Ketten verbunden werden. Te...H- und I...H-Kontakte (Te...H7 326.2 pm, Te...H3b 329.1 pm, I...H7 325.7 pm) verbinden diese Ketten (s. *Abbildung 2.1.2.3*).

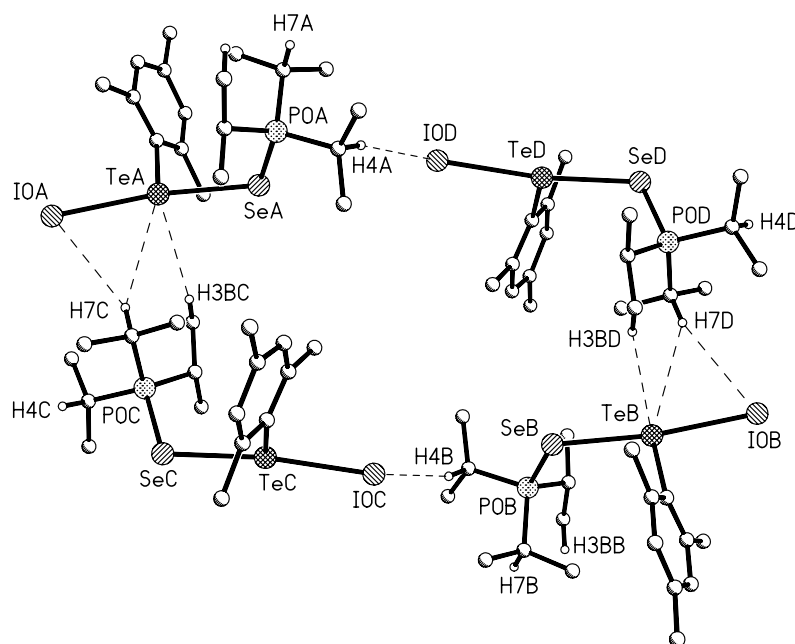


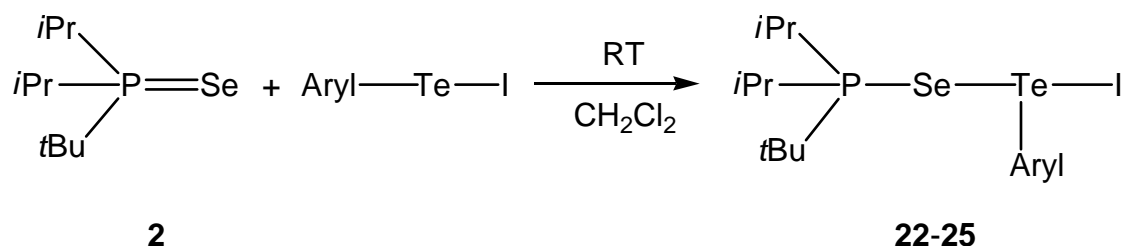
Abbildung 2.1.2.3 Sekundäre H...Se und H...I-Wechselwirkungen in der Struktur von **21**.

In der Literatur gibt es Beispiele von X-Te-Y-L Systemen (Y = S, Se; X = Cl, Br, I; L = Ligand) mit intermolekularen Wechselwirkungen zwischen diesen Einheiten. Die meisten Verbindungen weisen Te...X Kontakte auf, die zur Bildung von Dimeren führen [Phenyltellurbromid-thioharnstoff (Te...Br 377.1 pm) ^[54], Phenyltellurchlorid-thioharnstoff (Te...Cl 370.6 pm) ^[54], Phenyltellurbromid-ethylenthioharnstoff (Te...Br 383.1 pm) ^[41], Phenyltellurchlorid-ethylenthioharnstoff (Te...Cl 374.0 pm) ^[42], Phenyltellurbromid-ethylenselenoharnstoff (Te...Br 384.9 pm) ^[42]]. Eine andere Art von Kontakten, bei denen Dimere gebildet werden, wurden zwischen Tellur und dem *ipso*-C-Atom des Liganden festgestellt [Phenyltellurbromid-trimethylenthioharnstoff (Te...C 374.6 pm) ^[44], Phenyltellurbromid-*N*-methylbenzothiazol-2(3*H*)-selon (Te...C 365.8 pm) ^[47]]. Die Te...X und Te...C weich-weich Wechselwirkungen sind *trans* orientiert zur starken Te-C(Ph)-Bindung ^[44,47]. Der Phenyltelluriodid-ethylenthioharnstoff und der Phenyltelluriodid-ethylenselenoharnstoff weisen keine Te-Wechselwirkungen auf, sondern nur S...I- und Se...I Kontakte (391.6 bzw. 384.6 pm), die die Moleküle zu jeweils einer *zig-zag*-Kette verbinden ^[55b].

Die sperrigen Substituenten am Tellur und am Phosphor bewirken, dass die X-Te-Y-L Systeme (L = Phosphorverbindung) keine intermolekulare Kontakte außer Wasserstoffbrücken ausbilden.

2.1.2.2 Umsetzungen von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes)

Die Reaktionen von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid **2** mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes) führen nach *Schema 2.1.2.8* bei RT zu den entsprechenden Phosphanselenid-telluriodiden **22**, **23**, **24** und **25**.



Aryl = Ph (**22**), Tol (**23**), Anis (**24**), Mes (**25**)

Schema 2.1.2.8 Umsetzungen von **2** mit ArylTeI.

Für **22** ist im ^{31}P -NMR ein Signal bei $\delta = 75.0$ ppm zu beobachten. Die zugehörige P,Se-Kopplungskonstante hat einen Wert von 625 Hz. Das ist ca. 70 Hz kleiner als $^1J(\text{Se,P})$ in Ausgangsprodukt **2**. Das im ^{77}Se -NMR bei -281 ppm aufgetretene Dublett ist im Vergleich zu **2** ca. 210 ppm hochfeldverschoben. Die Se,P-Kopplungskonstante ist wegen der Breite des Dubletts ($^1J(\text{Se,P}) = 640.0$ Hz ($\pm 5\%$)) nicht genau bestimmbar. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum weist ein breites Singulett bei $\delta = 865$ ppm auf.

23 zeigt im ^{31}P -NMR eine Resonanz bei $\delta = 75.7$ ppm mit $^1J(\text{P,Se}) = 634$ Hz. Wie erwartet, ist die P, Se-Kopplungskonstante größer als bei **22** und das Signal tieffeldverschoben. Im ^{77}Se -NMR wird ein Dublett beobachtet ($\delta = -337.0$ ppm, $^1J(\text{Se,P}) = 645.0$ Hz ($\pm 5\%$)). Im Vergleich zu **19** ist das Dublett um 126 ppm tieffeldverschoben. Das zeigt, dass im ^{77}Se -NMR die Phosphorsubstituenten eine wichtige Rolle spielen. Das ist nicht der Fall für ^{125}Te -NMR-Spektren, wo nur 4 ppm Unterschied zwischen **23** ($\delta = 844$ ppm) und **19** ($\delta = 848$ ppm) bestehen.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für **24** ein Signal bei $\delta = 76.8$ ppm. Die P,Se-Kopplungskonstante (652 Hz) ist größer als in **22**, **23** und **25**. Das beweist eine starke P,Se-Bindung, die einer P-Se-Doppelbindung ähnlich ist. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum weist ein breites Dublett bei $\delta = -342$ ppm auf. Die Se, P-Kopplungskonstante (609 Hz) ist mit mehr

als 5 % kleiner als im ^{31}P -NMR-Spektrum. In ^{125}Te -NMR tritt ein breites Singulett bei 867 ppm auf.

25 war die erste Verbindung mit einem Telluriodid, die für diese Arbeit dargestellt wurde. Im ^{31}P -NMR es gibt ein Signal bei $\delta = 75.3$ ppm mit $^1J(\text{P,Se}) = 625.9$ Hz. Fast die gleiche Kopplung wurde im ^{77}Se -NMR nachgewiesen ($^1J(\text{Se,P}) = 608$ Hz ($\pm 5\%$)). Das breite Dublett kommt bei $\delta = -297$ ppm. Wie schon für **21** beobachtet wurde, ist das im ^{125}Te -NMR-Spektrum aufgetretene Signal ($\delta = 672$ ppm) stark hochfeldverschoben im Vergleich zu **22**, **23** und **25** (s. Tabelle 2.1.2.2).

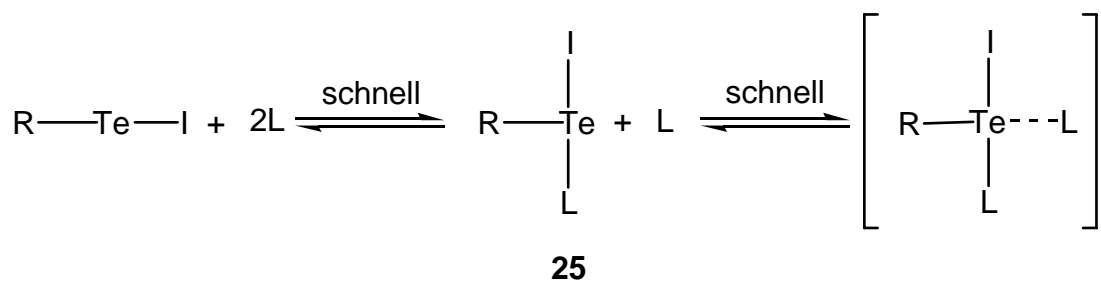
Tabelle 2.1.2.2 ^{31}P -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Verschiebungen [ppm] und $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ [Hz] Kopplungskonstante (kursiv) von Phosphanselenid-telluriodiden **22-25** (CDCl_3).

	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(\text{P,Se})$	$\delta^{77}\text{Se}$	$^1J(\text{Se, P})$	$\delta^{125}\text{Te}$
<i>t</i> Bu ₂ Pr ₂ PSeTe(Ph)I (22)	75.0	624.6	-281	640 ($\pm 5\%$)	865
<i>t</i> Bu ₂ Pr ₂ PSeTe(Tol)I (23)	75.7	634.2	-337	645 ($\pm 5\%$)	844
<i>t</i> Bu ₂ Pr ₂ PSeTe(Anis)I (24)	76.8	652.4	-342	609 ($\pm 5\%$)	867
<i>t</i> Bu ₂ Pr ₂ PSeTe(Mes)I (25)	75.3	625.9	-297	608 ($\pm 5\%$)	672

Weil die Breite der Signale im ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR einen raschen Austausch zeigen, wurden Tieftemperaturmessungen durchgeführt, um zwei getrennte Signale für die beiden austauschenden Moleküle zu detektieren. Die Messungen bei 0°C und -20°C zeigten keine Signale in den ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren im Bereich (-600/0 ppm) bzw. (0/1000 ppm) (die Signale sind zu breit, um detektiert zu werden).

Titrationenähnliche Umsetzung von tert-Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (25) mit tert-Butyldiisopropylphosphanselenid (2)

Die Umsetzungen von Komplex **25** mit 5% und 10% Ligand **2** weisen im ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren auch breite Signalformen (Dubletts bzw. Singulets) auf. Diese Untersuchungen sind ein weiterer Nachweis für eine schnelle Liganden-Austauschreaktion in der Lösung (s. Schema 2.1.2.9).



R = Mes; L = *t*Bu/Pr₂PSe (**2**)

Schema 2.1.2.9 Titrationsähnliche Umsetzung von **25** mit **2**.

In der ³¹P-NMR-Spektren gab es nur eine leichte Tieffeldverschiebung bei der Zusammensetzung (1 : 0.1) (s. *Tabelle 2.1.2.3*). Die P,Se-Kopplungskonstanten stiegen mit steigendem Anteil von Ligand **2** und unterschieden sich durch ca. 1.7 Hz. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Mittelwert zwischen **25** und **2**.

Die Tendenz zu Tieffeldverschiebungen und zu größeren Se,P-Kopplungswerten war auch in den ⁷⁷Se-NMR-Spektren zu beobachten. Die Signale waren breit und deswegen wurden die Se,P-Kopplungskonstanten nur mit einer Toleranz von 5% bestimmt.

In ¹²⁵Te-NMR-Spektren verschieben sich die Signale zum Hochfeld, weil der Anteil von Mesityltelluriodid mit der Addition des Phosphanselenides abnimmt.

Tabelle 2.1.2.3 ³¹P-, ⁷⁷Se- und ¹²⁵Te-NMR-Verschiebungen [ppm] und ¹J(³¹P, ⁷⁷Se) [Hz] Kopplungskonstanten bei titrationsähnlichen Umsetzungen von **25** und **2** (CD₂Cl₂).

25 : 2	δ ³¹ P ¹ J(P,Se)	δ ⁷⁷ Se ¹ J(Se,P)	δ ¹²⁵ Te
1 : 0	75.3, 625.9	-296.9 (d, br), 608	671.6 (s, br)
1 : 0.05	75.3, 627.6	-306.9 (d, br), 618	668.2 (s, br)
1 : 0.1	75.5, 629.5	-311.6 (d, br), 659	665.4 (s, br)

Röntgenstrukturanalyse von tert-Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (25)

Verbindung **25** kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c des monoklinen Kristallsystems mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen **25** (s. *Abbildung 2.1.2.4*).

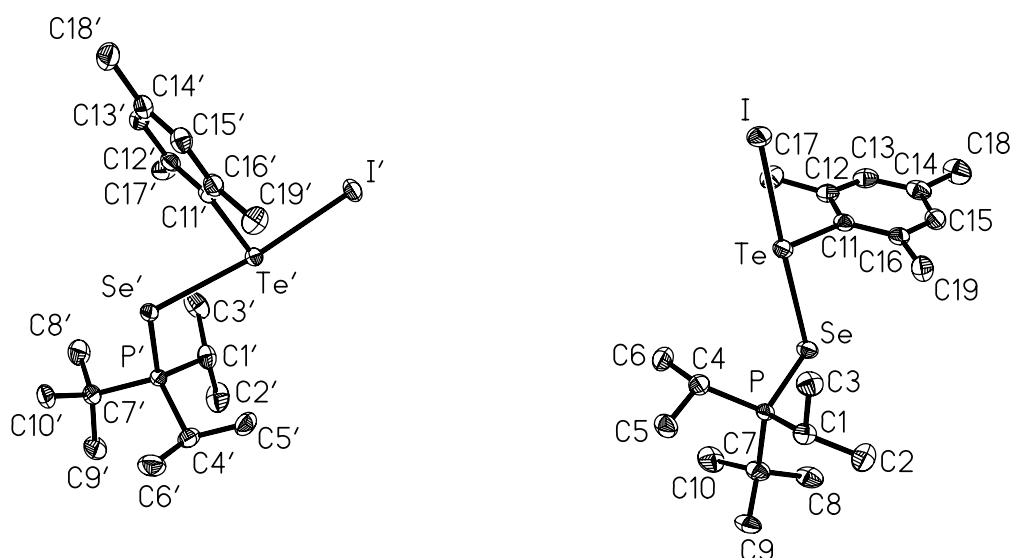
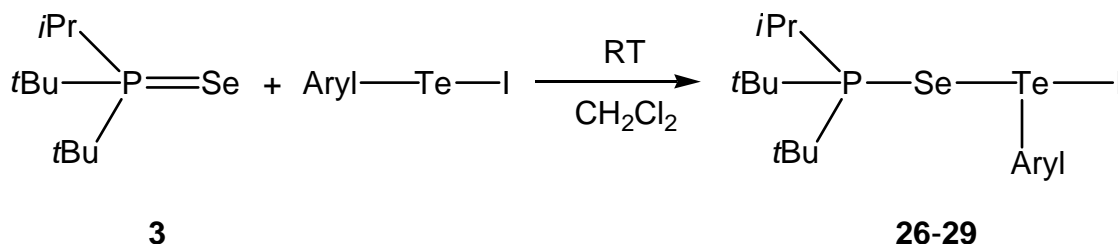


Abbildung 2.1.2.4 Asymmetrische Einheit von **25** im Kristall.

Durch den Austausch einer *iso*-Propylgruppe durch eine *tert*-Butylgruppe wird die P-Se-Bindung (Se-P 216.98(7) pm, Se'-P' 216.98(7) pm) um 1.5 pm kürzer im Vergleich zu **21** (Se-P 218.25(10) pm). Für die Se-Te-Bindung ist eine Aufweitung von ca. 7.5 pm zu beobachten (für **25** Te-Se 286.01(3) pm und Te'-Se' 288.88(3) pm, z.Vgl. **21** Te-Se 277.98(5) pm). Das zeigt, dass *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid ein schlechterer Donator als Triisopropylphosphanselenid ist. Als Folge der Aufweitung der Se-Te-Bindung wird die Te-I-Bindung in **25** (Te-I 292.60(3) pm, Te'-I' 292.92(3) pm) kleiner als in **21** (Te-I 2.9874(4) pm). Die Se-Te-I-Winkel (\angle Se-Te-I 175.007(9)° und \angle Se'-Te'-I' 171.833(9)°) sind fast linear, und die Te-Atome befinden sich in der Mitte einer 3c-4e-Bindung. Die C11-Te-Se-P und C11'-Te'-Se'-P' Torsionswinkel in **25** haben eine *antiperiplanare* Konformation (170.11° bzw. 166.71°) und die Winkel sind mit ca. 73° größer als in **21**, dessen Tellur auch Mesityl-substituiert ist (z.Vgl. C10-Te-Se-P θ = 93.16). In **25** ist eine *iso*-Propylgruppe durch eine *tert*-Butylgruppe ersetzt, und deren räumlicher Bedarf sowie Packungseffekte können diese Differenz erzeugen.

2.1.2.3 Umsetzungen von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes)

Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid **3** reagiert nach *Schema 2.1.2.10* in CH₂Cl₂ bei RT mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes) unter Bildung der entsprechenden Phosphanselenid-telluriodide **26**, **27**, **28** und **29**.



Aryl = Ph (**26**), Tol (**27**), Anis (**28**), Mes (**29**)

Schema 2.1.2.10 Umsetzungen von **3** mit ArylTeI

Die ³¹P-NMR-Verschiebung der erhaltenen Produkte **26-29** und die zugehörigen P,Se-Kopplungswerte unterscheiden sich um ca. 5 ppm und ca. 60 Hz von den Daten für **3** (s. *Kap. 2.1.1.1*: δ = 84.4 ppm, ¹J(P,Se) = 688 Hz). Wie schon in der *Tabelle 2.1.2.4* zu sehen ist, gibt es keine große Differenz zwischen den ³¹P-NMR-Verschiebungen und den P,Se-Kopplungskonstanten der Produkte **26-29**. Durchschnittlich weisen **26-29** (mit *t*Bu₂*i*PrPSe als Ligand) die kleinsten P,Se-Kopplungskonstanten von allen vier von Phosphanseleniden erhaltenen Telluriodidkomplexen auf, und zeigen die größte Tendenz zu P-Se-Doppelbindungen.

In den ¹²⁵Te-NMR-Spektren werden für **26-29** breite Singulets beobachtet, die im Vergleich zu **18-21** und **22-25** um ca. 60 ppm bzw. ca. 30 ppm tieffeldverschoben sind. Wie schon für **21** und **25** beobachtet wurde, ist das ¹²⁵Te-NMR-Signal für **29** gegenüber **22**, **23** und **25** stark hochfeldverschoben (ca. 200 ppm) (s. *Tabelle 2.1.2.4*).

Tabelle 2.1.2.4 ^{31}P -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Verschiebungen [ppm] und $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ [Hz] Kopplungskonstanten (kursiv) von Phosphanselenid-telluriodiden **26-29** (CDCl_3).

	$\delta^{31}\text{P}$ $^1J(\text{P},\text{Se})$	$\delta^{77}\text{Se}$ $^1J(\text{Se},\text{P})$	$\delta^{125}\text{Te}$
<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Ph)I (26)	80.2 636.8	-243 648 ($\pm 5\%$)	905
<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Tol)I (27)	79.2 621.4	-197 614 ($\pm 5\%$)	884
<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Anis)I (28)	79.3 621.3	-321 618 ($\pm 5\%$)	899
<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Mes)I (29)	79.7 623.8	-223 644 ($\pm 5\%$)	699

Die ^{77}Se -NMR-Spektren zeigen für **26-29** breite Dubletts, die für ein raschen Austausch sprechen. Die Se, P-Kopplungskonstanten sind ähnlich groß wie die im ^{31}P -NMR-Spektrum (wenn die 5% Abweichung berücksichtigt werden). **28** hat die größte Hochfeldverschiebung von allen vier (**26-29**), ähnlich wie bei **20** und **24** im Vergleich zu **18**, **19** und **21** bzw. **22**, **23** und **25**.

Röntgenstrukturanalyse von Di-tert-butylisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (**26**)

Verbindung **26** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **26** (s. *Abbildung 2.1.2.5*).

Im Kristall liegt der Komplex **26** mit nahezu linearer Se-Te-I-Einheit und einem hypervalente 10-Te-3 vor ($\angle \text{Se-Te-I } 175.032(9)^\circ$, $\angle \text{C(12)-Te-Se } 88.17(7)^\circ$, $\angle \text{C(12)-Te-I } 87.68(7)^\circ$). Mit Bezug auf die im ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektrum aufgetretene P,Se-Kopplungskonstante sollte die P-Se-Bindung (218.36(7) pm) länger sein als in den bisherigen Phosphanselenid-telluriodiden. Der Unterschied ist allerdings kaum zu erkennen im Vergleich mit **19** (Se-P 218.32(7) pm) und **21** (Se-P 218.25(10) pm). Eine größere Differenz ist im Vergleich mit **25** (Se-P 216.98(7) pm, Se'-P' 216.98(7) pm) zu sehen. Die Se-Te- und Te-I-Bindungen weisen eine Länge von 281.30(3) pm bzw. 293.52(3) pm auf.

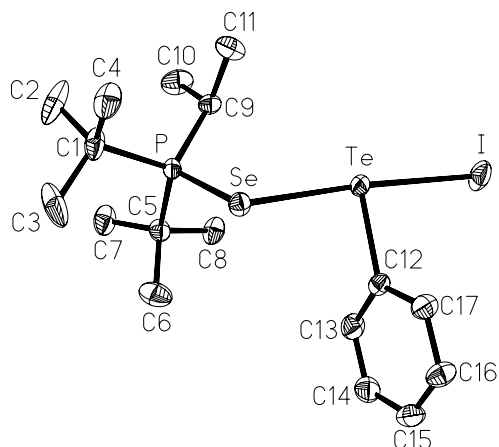


Abbildung 2.1.2.5 Kristallstruktur von **26**.

In der Packung von **26** werden durch H...Se-Wasserstoffbrücken zentrosymmetrische Dimere gebildet (H17...Se 299.5 pm, s. *Abbildung 2.1.2.6*). H...I-Wasserstoffbrücken (H14...I 317.4 pm) sorgen dafür, dass eine Umgebung mit zwei orthogonalen Ketten erzeugt wird.

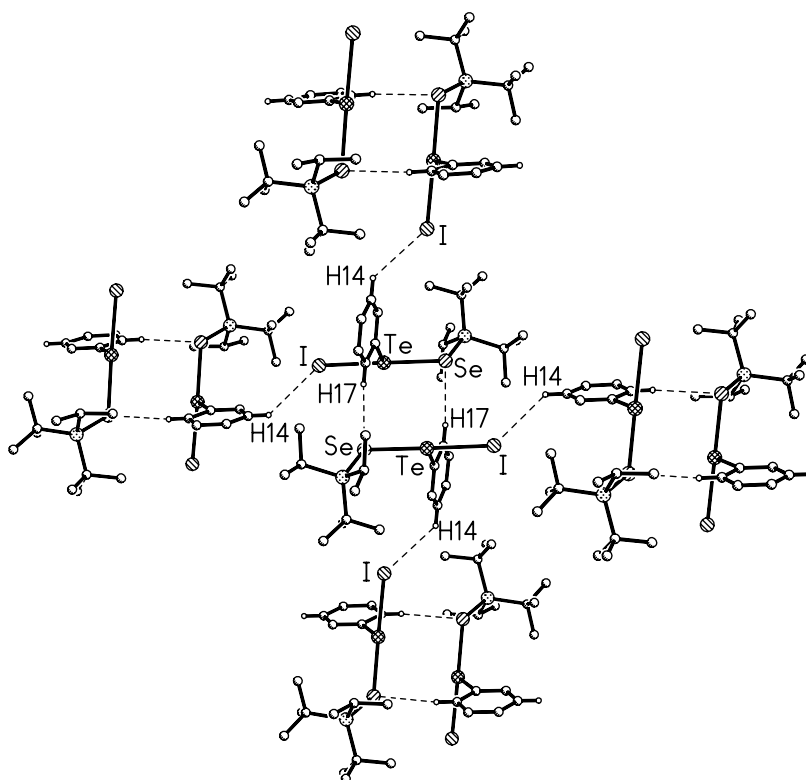
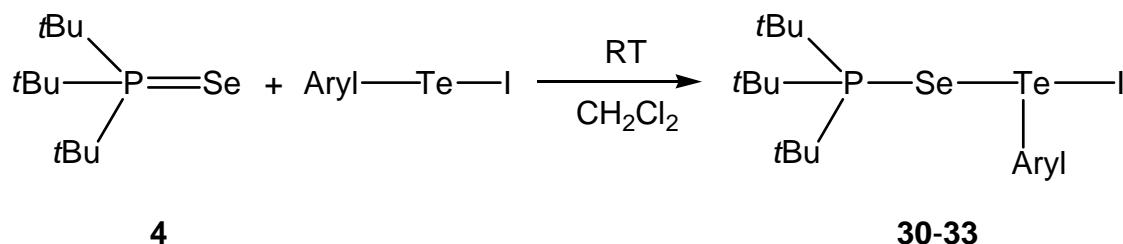


Abbildung 2.1.2.6 Sekundäre H...Se und H...I-Wechselwirkungen in der Struktur von **26**.

2.1.2.4 Umsetzungen von Tri-*tert*-butylphosphanselenid mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes)

Die Umsetzungen von Tri-*tert*-butylphosphanselenid **4** mit Aryltelluriodiden (Aryl = Ph, Tol, Anis, Mes) führt nach *Schema 2.1.2.11* zu den entsprechenden Phosphanselenid-telluriodiden **30**, **31**, **32** und **33**.



Aryl = Ph (**30**), Tol (**31**), Anis (**32**), Mes (**33**)

Schema 2.1.2.11 Umsetzungen von **4** mit ArylTel.

Die Produkte **30-33** zeigen wie erwartet in den ^{31}P -NMR-Spektren Resonanzen, die gegenüber **4** ca. 5 ppm zu tieffeldverschoben sind (z.Vgl. **4** $\delta = 93.3$ ppm) (s. *Tabelle 2.1.2.5*). Die P,Se-Kopplungskonstanten für **30-33** sind ca. 60 Hz kleiner als die für **4** (z.Vgl. **4** $^1J(\text{P,Se}) = 693$ Hz).

Die gleiche Tendenz ist auch in den ^{77}Se -NMR-Spektren zu beobachten mit Ausnahme von **33** dessen Signal im Vergleich zu **30-32** ca. 30 ppm hochfeldverschoben ist (s. *Tabelle 2.1.2.5*). Eine Besonderheit ist bei **32** zu beobachten. Sie ist die einzige Verbindung mit Anisyltelluriodid (z. Vgl. **20**, **24** und **28**), die im Gegensatz mit Produkten mit demselben Ligand ungefähr gleiche Verschiebungen hat. Die Signale in ^{77}Se -NMR-Spektren sind breit und Se,P-Kopplungskonstanten zeigen keine große Differenz.

Für **30** konnte im ^{125}Te -NMR-Spektrum kein Signal gefunden werden. **31**, **32** und **33** zeigen im ^{125}Te -NMR die am stärksten tieffeldverschobenen Signale der bisher untersuchten Phosphanselenid-telluriodide (s. *Tabelle 2.1.2.5*).

Tabelle 2.1.2.5 ^{31}P -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR Verschiebungen [ppm] und $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ [Hz] Kopplungskonstanten (kursiv) von Phosphanselenid-telluriodiden **30-33** (CDCl_3).

	$\delta^{31}\text{P}$ $^1J(\text{P,Se})$	$\delta^{77}\text{Se}$ $^1J(\text{Se,P})$	$\delta^{125}\text{Te}$
<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Ph)I (30)	87.9 638.9	-233 621(± 5%)	-
<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Tol)I (31)	87.1 630.1	-239 645 (± 5%)	928
<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Anis)I (32)	88.0 640.4	-234 638 (± 5%)	956
<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Mes)I (33)	88.5 639.1	-263 658 (± 5%)	768

Röntgenstrukturanalyse von Tri-tert-butylisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (30)

Verbindung **30** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **30** (s. *Abbildung 2.1.2.7*).

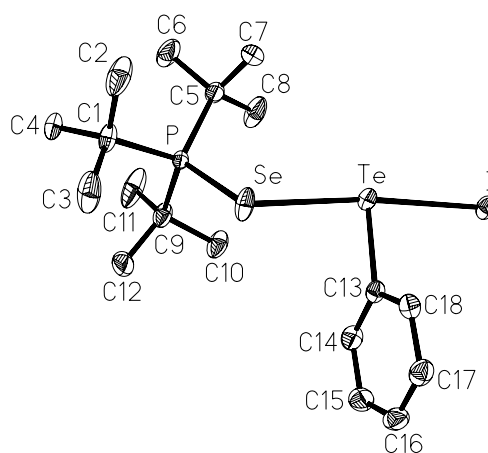


Abbildung 2.1.2.7 Kristallstruktur von **30**.

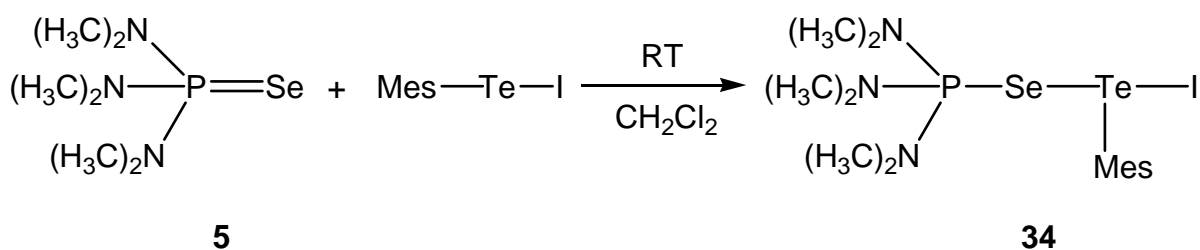
Das Drei-Zentren-System Se-Te-I ist fast linear mit einer Abweichung von 7.19° ($\angle\text{Se-Te-I } 172.806(8)^\circ$). Die Abweichung ist vermutlich die Folge der *lone-pair*-Repulsion am Tellur. Die Te-C13-Bindung halbiert fast den Winkel des 3c-Systems ($\text{C13-Te-Se } 83.67(6)^\circ$ und $\text{C13-Te-I } 89.40(6)^\circ$). Diese 5.73° Differenz wird dadurch erklärt, dass der C13-Te-Se-P-Torsionswinkel von $-140.28(7)^\circ$ genug Raum am Se bietet und durch die Packungseffekte der C13-Te-Se-Winkel verkleinert wird.

Die Te-Se-Bindung ist ca. 35 pm länger als die Summe der Einzelbindungsradien (**30**: Te-

Se 289.06(3) pm; z.Vgl. [63]: Te-Se 254 pm), während die Te-I-Bindung ca. 20 pm länger ist als die kovalente Einzelbindung (**30**: Te-I 290.24(3) pm). In Verbindung **32**, deren Struktur von J. JESKE ^[28] gemessen wurde, sind die Te-Se- und Te-I-Abstände fast gleich groß (z.Vgl. [28] Te-Se 290.59(8) und Te-I 288.94(7) pm). Der Einfluss von Anisol in **32** macht sich dadurch bemerkbar, dass im Gegensatz zu **30** die Te-Se-Bindung länger ist als die Te-I-Bindung. Der P-Se-Bindung (217.62(6) pm) ist ca. 7.6 pm länger als die P-Se-Doppelbindung. Es sind zwei intermolekulare Wasserstoffbindungen zu beobachten. Die Moleküle werden durch H3A...I-Kontakte (319.1 pm) zu Ketten verbunden. Die H2B...Se-Wechselwirkungen (308.8 pm) verbinden die Ketten miteinander.

2.1.2.5 Umsetzung von Tris(dimethylamino)phosphanselenid mit Mesityltelluriodid

Verbindung **34** wird durch Umsetzung von Tris(dimethylamino)phosphanselenid mit Mesityltelluriodid dargestellt (s. *Schema 2.1.2.12*). Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Entstehung von Verbindung **34**. Die Elementaranalyse zeigt nur eine geringe Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Werten.



Schema 2.1.2.12 Umsetzungen von **5** mit MesTeI.

Im ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung **34** erscheint ein Signal bei $\delta = 73.3$ ppm, das im Vergleich mit **5** ca. 10 ppm hochfeldverschoben ist. Das ist die größte Verschiebungsdifferenz zwischen den Ausgangsverbindungen **1-5** und den Produkten **18-34**. Die P,Se-Kopplungskonstante in **34** ist ca. 70 Hz kleiner als in **5** und ca. 60 Hz größer als in Trisdimethylaminophosphanseleniddibromid, wo die P-Se-Bindung als Einzelbindung bezeichnet wird (z.Vgl. [64] $\delta = 65.2$ ppm (s), $^1J(\text{P,Se}) = 652$ Hz). Das bedeutet, dass in **34** die P-Se-Bindungslänge fast in der Mitte zwischen Einzelbindung und Doppelbindung sein sollte. Das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum zeigt ein breites Dublett ($\delta = -147$ ppm) bei tieferem Feld als **18-33**. Das Dublett ist im Vergleich mit **5** ca. 210 ppm

tieffeldverschoben ($\delta = -359$ ppm (d), $^1J(\text{Se}, \text{P}) = 784$ Hz). Im ^{125}Te -NMR-Spektrum ist ein breites Singulett bei $\delta = 706$ ppm zu beobachten.

Röntgenstrukturanalyse von Tris(dimethylamino)phosphanselenid-mesityltelluriodid (**34**)

Verbindung **34** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **34** (s. *Abbildung 2.1.2.8*).

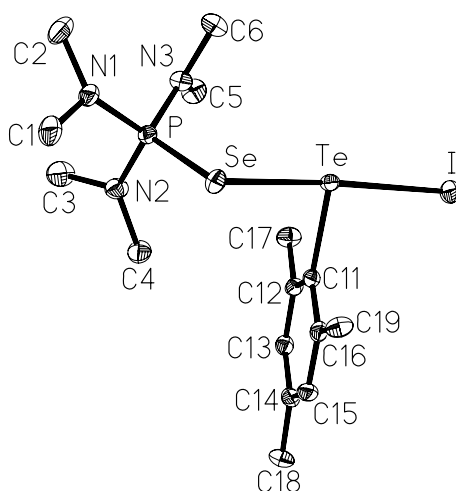


Abbildung 2.1.2.8 Kristallstruktur von **34**.

Das 3c-4e-Bindungssystem führt zu schwachen Bindungen, da starke Bindungen die *trans* ständige Position schwächen ^[56]. Das beste Nukleophil hat den stärksten *trans*-Einfluss. Tris(dimethylamino)phosphanselenid (**5**) ist ein stärkeres Nukleophil als die Alkylphosphanselenide **1-4**. In der Tat ist die Te-Se-Bindung in **34** (s. *Tabelle 2.1.2.6*) ca. 5 pm kürzer als in **19**, während die Te-I-Bindung ca. 7 pm länger ist als in **21**. Auch im Vergleich mit $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PSeTe}(\text{Ph})\text{Br}$ ^[47] bildet Tris(dimethylamino)phosphanselenid in **34** einen stabileren Komplex (**34**: Te-Se 272.48(3) pm, z.Vgl. [47] Te-Se 276.3(1) pm).

Die P-Se-Bindung von **34** mit einer Länge von 219.41(7) pm ist die längste beobachtete innerhalb der Phosphanselenidtellurenyliodide (s. *Tabelle 2.1.2.6*) und liegt fast in der Mitte des Abstands zwischen Doppelbindung (z.Vgl. [65] P=Se 211.4(1) pm) und Einfachbindung (z.Vgl. [31] P-Se 226.2(2) pm).

Die Se-Te-I-Einheit entspricht nahezu der Linearität der 3c-4e-Systeme ($\angle \text{Se-Te-I}$

175.658(10)°, <C11-Te-Se 90.74(6)°, <C11-Te-I 87.11(6)°).

Tabelle 2.1.2.6 Ausgewählte Bindungslängen (P-Se, Se-Te, Te-X) in Phosphanselenid-tellurhalogeniden (pm).

	P-Se	Se-Te	Te-X
<i>i</i> Pr ₃ PSeTe(Tol)I (19)	218.32(7)	277.35(4)	297.66(4)
<i>i</i> Pr ₃ PSeTe(Mes)I (21)	218.25(10)	277.98(5)	298.74(4)
<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSeTe(Mes)I (25)	216.98(7)	286.01(3)	292.60(3)
<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Ph)I (26)	218.36(7)	281.30(3)	293.52(3)
<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Ph)I (30)	217.62(6)	289.06(3)	290.24(3)
[(CH ₃) ₂ N] ₃ PSeTe(Mes)I (34)	219.41(7)	272.48(3)	305.96(3)
<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Anis)I (32) ^[28]	217.3(2)	290.59(8)	288.94(7)
[(CH ₃) ₂ N] ₃ PSeTe(Ph)Br ^[47]	218.3(2)	276.3(1)	274.4(1)
(OC ₄ H ₈ N) ₃ PSeTe(Ph)Cl ^[46]	217.62(18)	278.27(9)	260.04(20)
(OC ₄ H ₈ N) ₃ PSeTe(Ph)Br ^[46]	218.17(17)	276.89(9)	276.07(10)

Das Packungsbild von **34** weist intermolekulare H1A...I-Wechselwirkungen (319.3 pm) auf, die zur Bildung von zentrosymmetrischen Dimeren führen. Diese Dimere beinhalten auch relativ lange Se...Te-Kontakte (4.1263(4) pm) (s. *Abbildung 2.1.2.9*).

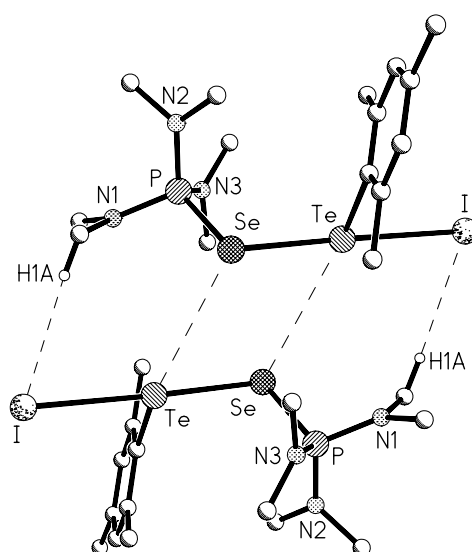


Abbildung 2.1.2.9 Sekundäre H···I und Se···Te-Wechselwirkungen in der Struktur von **34**.

Röntgenstrukturanalyse von *Di[tris(dimethylamino)selenophosphonium]tellurhexaiodotellurat (65)*

Aus der 1:1 Reaktion zwischen Tris(dimethylamino)phosphanselenid mit Mesityltellurioidid entstanden zuerst roten Nadeln vom 1:1-Komplex **34**, sowie geringe Mengen von schwarzen Prismen.

Diese Prismen erwiesen sich nach der Röntgenstrukturanalyse als $[\{(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSe}\}_2\text{Te}]^{2+} \text{TeI}_6^{2-}$ (**65**). Zur Entstehung des Hexaiodotellurat(IV)-anions muss angenommen werden, dass sich das Mesityltellurioidid zu Tellurtetraiodid zersetzte, wobei der Mechanismus unklar ist, zudem kein Iodüberschuss vorhanden war. Allerdings ist die Disproportionierung der Mesityltellurioidid zu $\text{Mes}(\text{I})\text{Te}(\text{TeMes})_2$, MesTeI_3 und elementarem Tellur schon beschrieben worden^[66].

Verbindung **65** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ des orthorhombischen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Kation $[\{(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSe}_2\}\text{Te}]^{2+}$ und einem Anion TeI_6^{2-} (s. *Abbildung 2.1.2.10*).

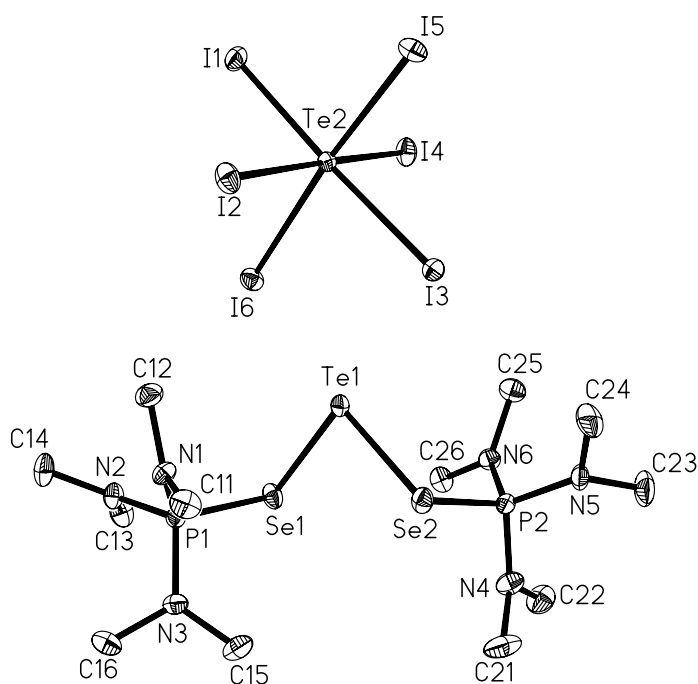
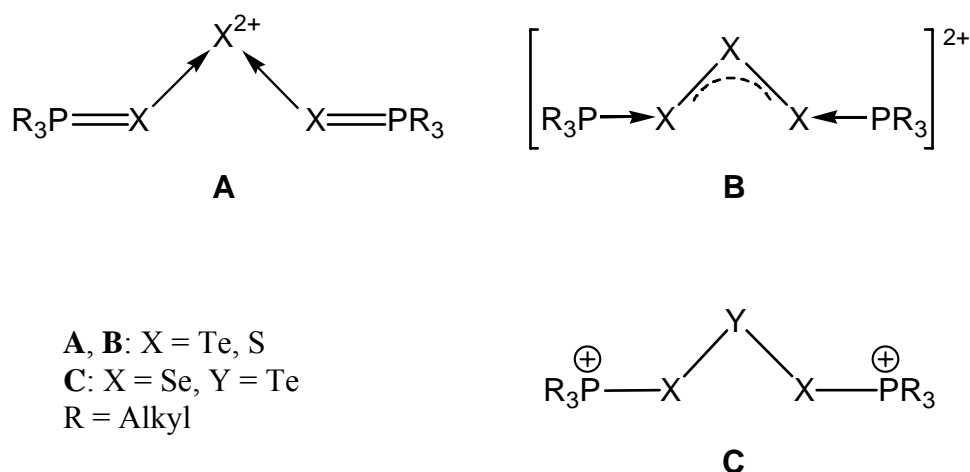


Abbildung 2.1.2.10 Ein Ionenpaar der Struktur von **65**.

Das Dikation $[\{(Me_2N)_3PSe_2\}Te]^{2+}$ enthält eine ungewöhnliche Se-Te-Se-Einheit zwischen den beiden Phosphoratomen. In der Literatur sind vier ähnliche homoatomare Dreierketten für Tellur-, Schwefel- und Selen-Dikationen kristallographisch beschrieben worden: $[(tBu_3PTe)_2Te][SbF_6]_2$ ^[67], $[\{(iBu)_3P\}_2S_3][Nb_2OCl_9]_2$ ^[68], $[\{(Me_2N)_3PS_2\}S][Br_3]_2$ ^[69] und $[(iPr_3PSe_2)Se]Hg_2Br_6$ ^[34].

Die Dikationen $[(tBu_3PTe)_2Te]^{2+}$ (Te-Te 271.3(1) pm, 271.5(2) pm; Te-Te-Einzelbindungsradien = 274 pm) ^[67] und $[\{(Me_2N)_3PS_2\}S]^{2+}$ (S-S 203.2(3) pm, 205.3(3) pm; S-S-Einzelbindungsradien = 208 pm) ^[69] wurden entweder als Chalkogenophosphoran- X^{2+} -komplexe (Typ **A**, *Schema 2.1.2.13*) oder als Phosphan-stabilisierte- X_3 -dikationen (Typ **B**, *Schema 2.1.2.13*) beschrieben worden.



Schema 2.1.2.13 Verschiedene Beschreibungen von $(\text{R}_3\text{PX})_2\text{Y}^{2+}$.

In **65** sind die Se-Te-Bindungsabstände mit 257.67(5) pm und 260.03(5) pm fast so groß wie die Summe der Se-Te-Einzelbindungsradien (254 pm)^[63]. Die P-Se-Bindungen, 222.92(12) pm und 222.52(12) pm, sind nur ca. 5 pm kleiner als die P-Se-Einzelbindung (z.Vgl. [31] P-Se 226.2(2) pm) und ca. 11 pm größer als die P-Se-Doppelbindung (z.Vgl. [65] P=Se 211.4(1) pm). Das zeigt einen relativ starken Einzelbindungs-Charakter, so dass $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSe}_2\text{Te}]^{2+}$ als Diphosphoniumdikation (Typ **C**, *Schema 2.1.2.13*) betrachtet werden kann.

Komplex **65** beinhaltet sowohl Te^{IV} als auch Te^{II} in der gleichen Einheit. J. JESKE berichtete schon über Komplexe mit Te^{IV} und Te^{II} ^[28,70-72]. Eine gemischte Valenz ist auch in $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_4[\text{TeI}_4][\text{TeI}_6]$ ^[73] und $(\text{DMSeU})_2\text{Te}_2\text{Br}_6$ ^[74] ($\text{DMSeU} = \text{N}_3\text{N}$ -Dimethyl-selenoharnstoff) zu finden. Kürzlich wurden drei andere Komplexe mit Te^{IV} und Te^{II} veröffentlicht: $[\text{Me}_2\text{TeCCTeMeI}]$ ^[75], $[(\text{TMTU})\text{PhTe}(\mu\text{-Br})\text{TeBr}_3\text{Ph}]_2$ ($\text{TMTU} =$ Tetramethylthioharnstoff) und $[(\text{TU})\text{PhTe}(\mu\text{-I})\text{TeI}_3\text{Ph}]_2$ ^[76] ($\text{TU} =$ thioharnstoff).

Die Te-I-Abstände im Hexaiodotellurat(IV)-anion sind verschieden. Zwei davon sind wesentlich länger als die anderen vier (*Te2-I6* 304.32(5), *Te2-I3* 305.32(4), *Te2-I1* 285.84(4), *Te2-I5* 287.07(4), *Te2-I4* 2.9086(4), *Te2-I2* 297.19(4) pm). Diese Erweiterung ist durch die intramolekulare Te(II)-I-Wechselwirkungen *trans* zu den Se-Te-Bindungen begründet (*Te1...I3* 326.22(5) pm, *Te1...I6* 333.16(5) pm) (s. *Abbildung 2.1.2.11*). Das führt zu einer planaren *cis* Konformation am Te(II). Die Struktur von $\text{Se}_2\text{Te}^{\text{II}}\text{I}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_4$ ist sehr ähnlich mit $\text{Se}_2\text{Te}^{\text{II}}\text{Br}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Br}_4$ ^[74]. Die Se-I (*Se(2)-I(2)*#1 388.56(6) pm; #1 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$) Kontakte binden die asymmetrische Einheiten in Ketten, und die

Ketten sind miteinander durch I-I-Wechselwirkungen verbunden (I1...I6#2 382.12(5) pm; #2 x-1/2,-y+3/2,-z+1).

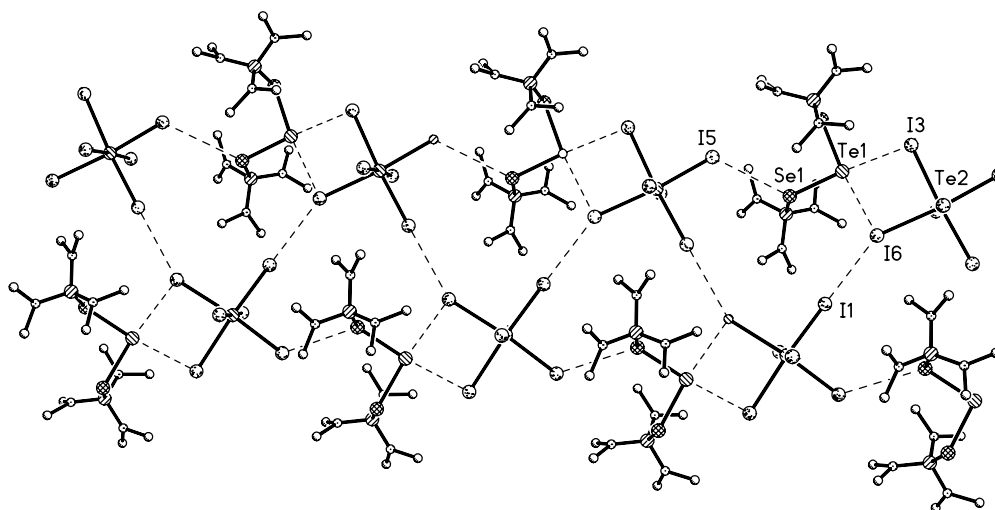
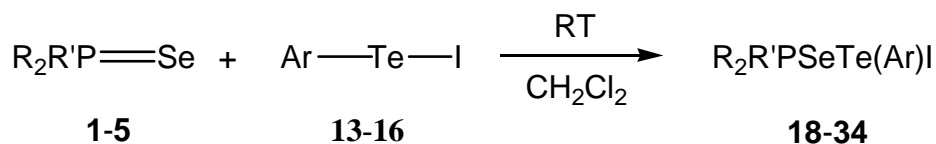


Abbildung 2.1.2.11 Sekundäre Te...I , Se...I und I...I-Wechselwirkungen in der Struktur von **65**.

2.1.2.6 Zusammenfassende Anmerkungen zu Aryltelluriodid-Komplexen mit einzähnigen Phosphanseleniden

Die vorgestellten Umsetzungen der sperrig substituierten Phosphanselenide **1-5** mit Aryltelluriodiden **13-16** führten reproduzierbar und in meist sehr guten Ausbeuten zur ausschließlichen Bildung von Trialkylphosphanselenid-aryltelluriodiden **18-36** (s. *Schema 2.1.2.14*).



1: R, R' = *i*Pr; **2:** R = *i*Pr, R' = *t*Bu; **3:** R = *t*Bu, R' = *i*Pr; **4:** R, R' = *t*Bu; **5:** R, R' = (CH₃)₂N ; **13:** Ar = Ph; **14:** Ar = Tol; **15:** Ar = Anis; **16:** Ar = Mes.

Schema 2.1.2.14 Umsetzungen von Trialkylphosphanseleniden mit Aryltelluriodiden.

Es wurden mehrere Reaktionen von Trialkylphosphanseleniden **1-4** mit Aryltelluriodiden **13-16** durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Alkylgruppen am Phosphor und verschiedener Arylreste am Tellur zu untersuchen. Dafür sollten ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te -NMR und RSA Verwendung finden. Tris(dimethylamino)phosphanselenid (**5**) ist ein stärkeres Nukleophil als **1-4** und sollte in der Reaktion mit **16** zu einem Produkt führen, das sich im NMR-Spektrum und RSA deutlich von den Komplexen mit **1-4** unterscheidet.

In den ^{31}P -NMR-Spektren wird das Signal der Produkte **18-34** ca. 5 pm hochfeldverschoben im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen **1-5**. Ein besserer Reaktionsnachweis wird durch die P,Se-Kopplungskonstante (bis zu 100 Hz verkleinert für Verbindungen **18-34**) geliefert.

Die ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren von **18-34** weisen ein breites Dublett bzw. ein breites Singulett auf. Die Spektren sind daher schwer auswertbar. Die Breite der Signale bezeichnet Austauschreaktionen (s. *Schema 2.1.2.4*). Der ^{77}Se -Kern zeigt die größte Entschirmung für $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PSeTe}(\text{Mes})\text{I}$ (**34**). Die größeren Abschirmungen werden für die Komplexe mit Dianisylditellurid (**15**) beobachtet. $t\text{Bu}_3\text{PSeTe}(\text{Mes})\text{I}$ (**33**) fällt aus dieser Reihe heraus. Die verschiedenen Phosphor- und Tellur-Substituenten weisen im ^{77}Se -NMR-Spektrum einen größeren Einfluss als im ^{31}P - und ^{125}Te -NMR-Spektrum auf. Der ^{125}Te -Kern zeigt im Gegensatz zu ^{77}Se -Kern eine größere Abhängigkeit von Tellursubstituenten und wird am stärksten abgeschirmt im Vergleich mit den Ausgangsprodukten (bis 580 pm in **33**).

Der Komplex **34** weist den kürzesten Se-Te-Abstand unter den röntgenographisch charakterisierten Komplexen (s. *Tabelle 2.1.2.4*) auf und ist der stabilste Komplex. $t\text{Bu}_3\text{PSe}$ ist ein schwaches Nucleophil und ergibt die Komplexe (**30** und **32** ^[28]) mit den längsten Se-Te-Bindungen. **30** und **32** sollten auch die kürzesten P-Se-Abstände nachweisen, aber es ist nicht der Fall, weil der kürzeste P-Se-Abstand in $t\text{BuPr}_2\text{PSeTe}(\text{Mes})\text{I}$ (**25**) zu finden ist. Das ist auf die Ausgangsmaterialien zurückzuführen, wo der P=Se-Bindungsparameter für $t\text{BuPr}_2\text{PSe}$ (**2**) mit P-Se 212.0 pm im Vergleich zu $t\text{Bu}_3\text{PSe}$ (**4**) (z.Vgl. [51]: P-Se 213.26(6) pm) um ca. 1.3 pm erniedrigt wird.

Es wurden von mehreren Verbindungen Kristalle erhalten, aber nicht alle waren für die RSA geeignet. Unordnung und falsche Strukturen sorgten dafür, dass keine anderen Strukturen aus der Reihe **18-34** gemessen wurden. Am meisten gemessene Fehlstrukturen waren von Typ $\text{Ar}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_2$. Die Strukturen von $\text{Ph}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_2$ ^[77] und $\text{Anis}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_2$ ^[78] sind schon gemessen worden. $\text{Mes}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_2$ hat nie kristallisiert und seine Struktur ist auch nicht Literatur bekannt. Die Struktur von $\text{Tol}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_2$ ist noch nicht publiziert worden.

Röntgenstrukturanalyse von Di-tolyl-di-iodotellur(IV) (**68**)

Verbindung **68** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus vier Molekülen **68** (s. Abbildung 2.1.2.12).

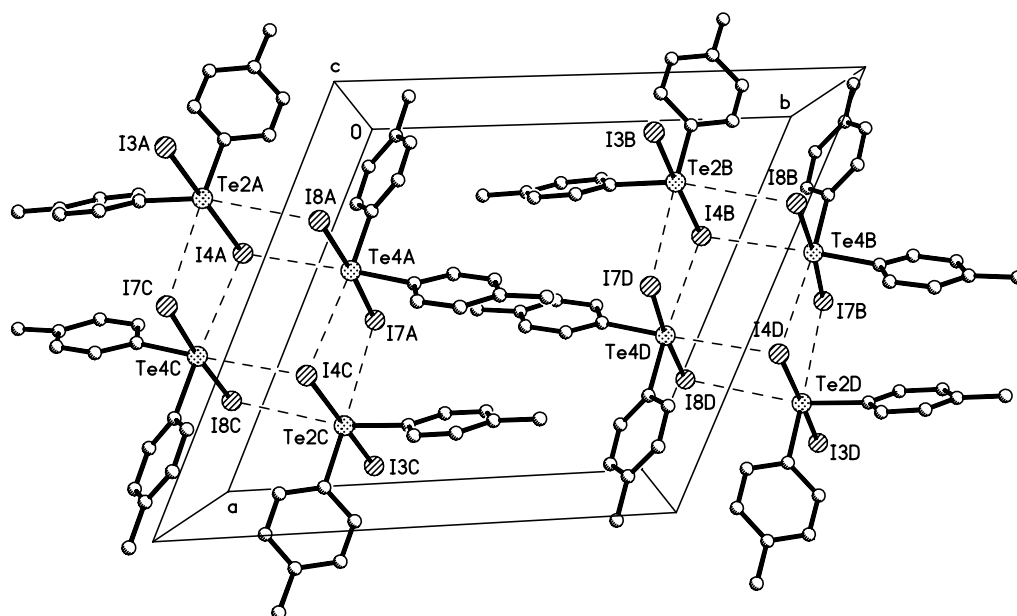


Abbildung 2.1.2.12 Packung von **68** im Kristall.

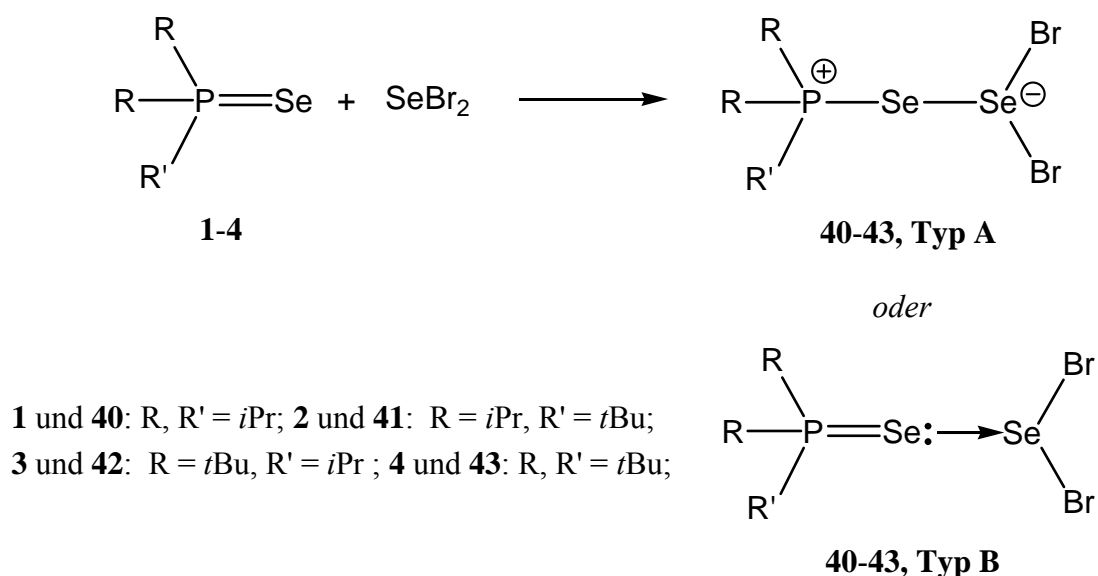
Die Geometrie an jedem Tellur-Atom ist *pseudo-trigonal-bipyramidal* mit Iod-Atomen in der axialen Position. Das *Lone-pair* und zwei Te-*ipso*-C-Bindungen bilden den äquatorialen Plan. Die axiale Bindung ist eine 3c-4e-Bindung und die I-Te-I-Winkel sind fast linear (im Bereich 175.755(10)-176.587(11)°). Die Te-I und Te-C-Abstände liegen im Bereich 284.13(4)-302.31(4) pm bzw. 212.4(3)-213.9(3) pm und sind damit ähnlicher Größenordnung wie die Te-I- und Te-C-Bindungen in Trialkylphosphanselenid-Aryltelluriodid-Komplexen. Im Packungsbild sind die Moleküle durch intramolekulare und intermolekulare Te...I-Wechselwirkungen (362.57(4)-385.85(5) pm) in zentrosymmetrischen Tetrameren verbunden, in welchen die Te₄I₈-Kerne eine *treppenartige* Geometrie entwickeln analog zu Anis₂TeI₂ ^[78] (s. Abbildung 2.1.2.12). Durch die sekundäre Te...I-Wechselwirkungen wird die Koordination an den Tellur-Atomen verzerrt oktaedrisch.

2.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen mit Selendibromid

2.1.3.1 Umsetzungen von Trialkylmonophosphanseleniden mit Selendibromid

Die Reaktionen von Phosphanseleniden und Brom sind im Kapitel 2.1.1 untersucht worden. In ^{77}Se -NMR-Messungen konnten nur Signale für $i\text{Pr}_3\text{PSeBr}_2$ ^[34] und $t\text{BuPr}_2\text{PSeBr}_2$ detektiert werden^[35]. Trialkylphosphanseleniddibromid (R_3PSeBr_2) kann formal als „Komplex“ ($\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{SeBr}_2$) angesehen werden. Die Einbringung eines weiteren Selenatoms erscheint reizvoll, um zu prüfen, ob außer R_3P auch R_3PSe gegenüber SeBr_2 als Ligand aktivieren kann.

Die Reaktionen der Trialkylmonophosphanselenide **1-4** mit Selendibromid^[79] führt nach *Schema 2.1.3.1* bei RT zu den entsprechenden Phosphandiseleniddibromiden **40-43**. Die Komplexe **40-43** können als Zwitterionen bezeichnet werden, mit der positiven Ladung am Phosphor und der negativen Ladung am Selen (*Schema 2.1.3.1*, Typ A). Im Komplex von Typ B wird eine koordinative Bindung zwischen Phosphanselenid und Selendibromid gebildet.



Schema 2.1.3.1 Umsetzungen von **1-4** mit SeBr_2 .

Die ^{31}P -NMR-Signale für die Komplexe **40-43** waren tieffeldverschoben verglichen mit den Phosphanseleniden **1-4**, und die P,Se-Kopplungskonstanten sind bis zu 189 Hz kleiner als in **1-4** (s. *Tabelle 2.1.3.1*; z.Vgl. *Tabelle 2.1.1.1*). Vergleicht man die P,Se-Kopplungskonstanten mit den entsprechenden Werten der Phosphanseleniddibromide (s.

Kap. 2.1.1) so fällt es auf, dass die hier ermittelten Werte um ca. 47 Hz größer sind. **40-43** scheinen daher stärkere Phosphor-Selen-Bindungen zu besitzen. In den ^{77}Se -NMR-Spektren konnten leider keine Signale nachgewiesen werden. Bei allen hier vorgestellten Spezies scheinen in Lösung Selen-Selen und Selen-Halogen Bindungsbrüche im mittelschnellen (Koaleszenz-)Bereich (in Bezug auf die ^{77}Se -Zeitskala) abzulaufen, was eine verifizierbare ^{77}Se -NMR-Signalauffindung verhindert. Ein weiteres Problem kann sein, dass die chemische Verschiebung des Selendibromides ($\delta = 1500$ pm) einen gegenüber den Dubletten für **1-4** (s. Tabelle 2.1.1.2) signifikanten Unterschied von bis zu ca. 2000 pm zeigt.

Tabelle 2.1.3.1 ^{31}P -NMR-Verschiebungen [ppm] und $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ [Hz] Kopplungskonstanten von Phosphandiseleniddibromiden (CDCl_3).

$\text{R}_2\text{R}'\text{PSe-SeBr}_2$	$\delta ^{31}\text{P}$	$^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$
R, R' = <i>i</i> Pr (40)	69.6	541
R = <i>i</i> Pr, R' = <i>t</i> Bu (41)	75.9	526
R = <i>t</i> Bu, R' = <i>i</i> Pr (42)	79.0	517
R, R' = <i>t</i> Bu (43)	84.2	566

Um ein besseres Verständnis vom Verlauf der Reaktion zu bekommen, wurde eine titrationsähnliche Umsetzung des Phosphanselenids **2** mit SeBr_2 durchgeführt.

Die ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigten für die entstehenden Reaktionsprodukte eine Abhängigkeit der P,Se-Kopplungskonstante vom Selendibromidgehalt der Reaktionslösung. Mit zunehmendem Selendibromidgehalt verringerten sich die P,Se-Kopplungswerte, und die resultierenden ^{31}P -NMR-Signale wurden leicht hochfeldverschoben (s. Tabelle 2.1.3.2) (s. Diagramm 2.1.3.1).

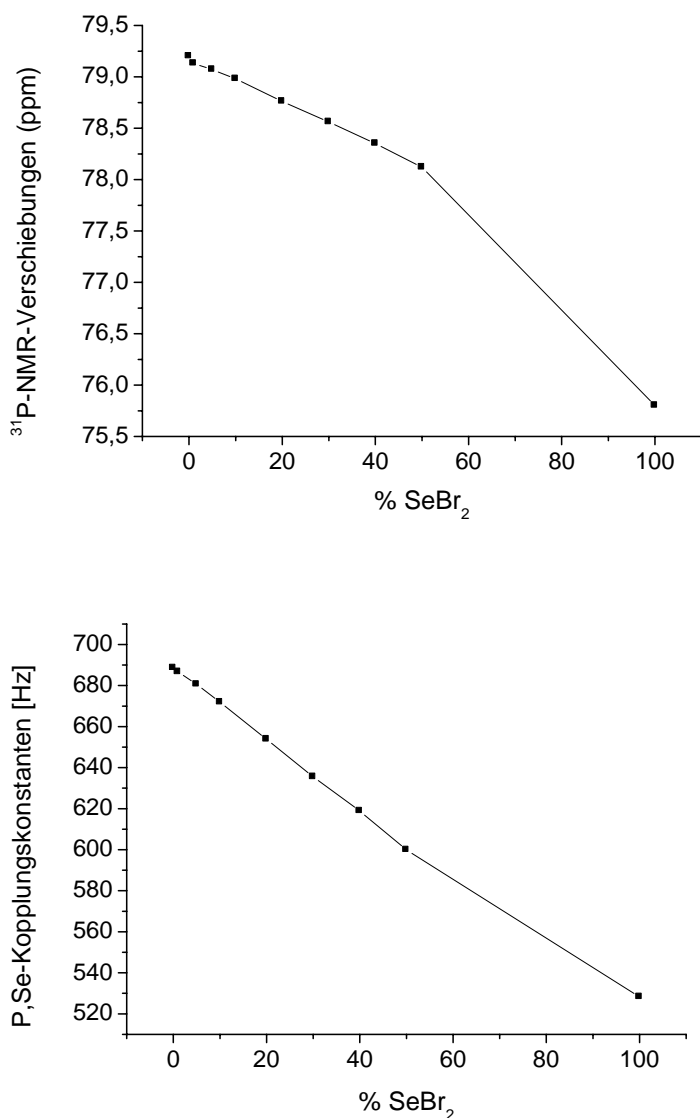


Diagramm 2.1.3.1 Änderung von ^{31}P -NMR-Verschiebungen und von P,Se-Kopplungskonstanten für die titrationsähnliche Umsetzung von **2** mit SeBr_2 .

Die gleiche Reaktion wurde auch durch ^{77}Se -NMR charakterisiert. Es konnte beobachtet werden, dass das Dublettsignal des Eduktes **2** ($\delta = -499$ ppm, $^1J(\text{P},\text{Se}) = 690$ Hz) bei Zugabe von nur 5% SeBr_2 eine deutliche Verbreiterung erfuhr und in Richtung des tiefen Feldes verschoben wurde. Bei 10% SeBr_2 konnte kein Peak im Tieffeldbereich beobachtet werden und die Se,P-Kopplungskonstante war nicht mehr genau bestimmbar. Bei Zugabe von 20% wurden ein breites Singulett im Tieffeld und ein scharfes Singulett in Hochfeld ($\delta = 929$ ppm) nachgewiesen. Dieser Peak bleibt konstant bei ca. $\delta = 930$ ppm mit zunehmendem Selendibromidgehalt, während die breiten Singuletts, die von dem

Selenatom am Phosphor stammen, fast linear zum tieffeldverschoben werden (s. *Diagramm 2.1.3.2, Tabelle 2.1.3.2*).

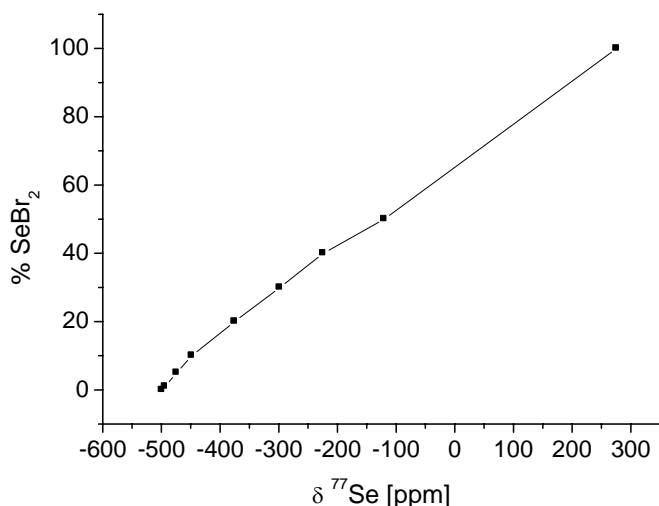


Diagramm 2.1.3.2 Änderung von ⁷⁷Se-NMR-Verschiebungen für die titrationsähnliche Umsetzung von **2** mit SeBr₂.

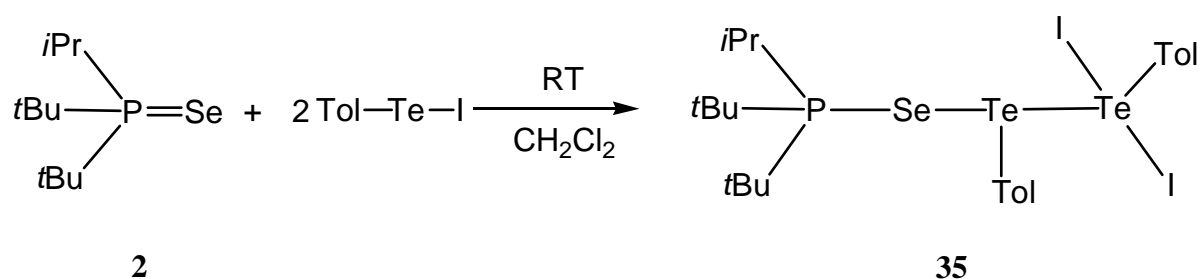
Tabelle 2.1.3.2 Titrationsähnliche Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid mit Selendibromid (CDCl₃).

X% SeBr ₂	δ ³¹ P [ppm]	¹ J(P,Se)[Hz]	δ ⁷⁷ Se [ppm]	¹ J(Se,P)[Hz]
0%	79.20	688.6	-498.9 (d, sa)	690
1%	79.13	686.7	-494.2 (d, sa)	688
5%	79.07	680.6	-473.8 (d, br)	685 ± 6
10%	78.98	671.9	-448.3 (d, br)	431 ± 240
20%	78.76	653.8	929.4 (s, sa); -374.6 (s, br)	-
30%	78.56	635.5	924.7 (s, sa); -298.4 (s, br)	-
40%	78.35	618.9	927.1 (s, sa); -224.1 (s, br)	-
50%	78.12	599.9	929.9 (s, sa); -120.8 (s, br)	-
100%	75.8	528.3	934.6 (s, sa); 275.9 (s, br)	-

2.1.4 1:2 Umsetzungen von Trialkylphosphanseleniden mit Aryltelluriodid

2.1.4.1 Umsetzung von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid mit 2 Äq. *p*-Tolyltelluriodid

Bei der 1:1-Reaktion von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid (**3**) mit *p*-Tolyltelluriodid sind rote Prismen vom 1:2-Komplex **35** entstanden (s. *Schema 2.1.4.1*). Die Kristalle des 1:2 Komplexes sind wahrscheinlich durch einen geringen Überschuss des *p*-Tolyltelluriodid gebildet worden.



Schema 2.1.4.1 Umsetzung von **2** mit zwei Äq. TolTeI.

Röntgenstrukturanalyse von Di-tert-butylisopropylphosphanselenid-bis(p-tolyltelluriodid)-(35)

Verbindung **35** kristallisiert in der Raumgruppe Cc des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **35** (s. *Abbildung 2.1.4.1*).

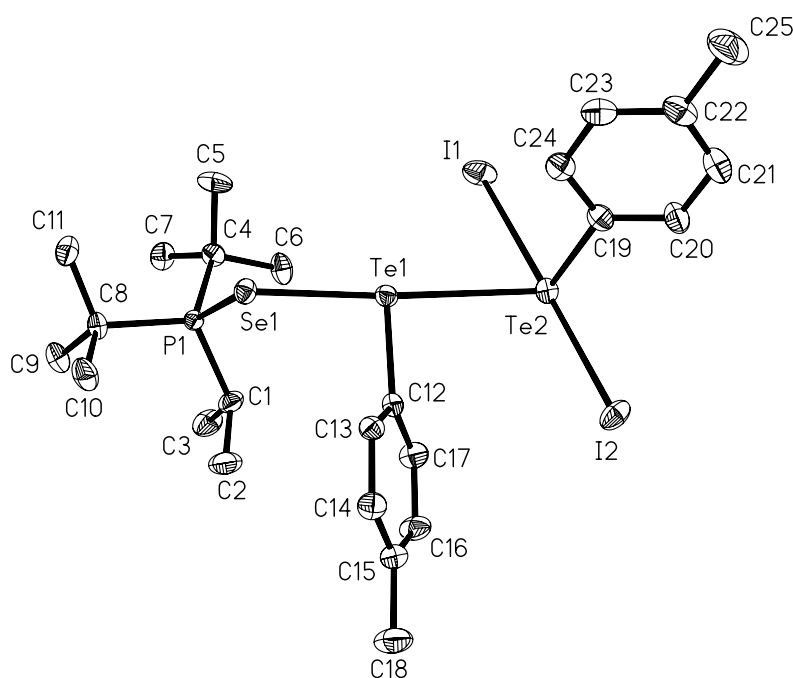


Abbildung 2.1.4.1 Kristallstruktur von **35**.

Der Komplex **35** enthält zwei Te(II)-Atome; nach der MO-Theorie befinden sich beide jeweils in der Mitte einer 3c-4e-Bindung (für Te1 und Te2 sollen die Se1-Te1-Te2- bzw. I1-Te2-I2-Bindungen betrachtet werden) (s. *Schema 1.2.1*). Die Se1-Te1-Te2- und I1-Te2-I2-Winkel sind annähernd linear ($176.135(9)^\circ$ bzw. $178.818(8)^\circ$). **35** kann als Phosphonium-Diiodotellurolat-Komplex betrachtet werden mit einer Te1-Te2-Wechselwirkung zwischen dem Kation und dem Anion.

Der Te1-Te2-Abstand ($317.88(2)$ pm) ist größer als die Summe der Te-Te-Einzelbindungsradien (274 pm)^[63], aber wesentlich kleiner als die Summe der van der Waals Radien (440 pm)^[80]. Die Te-Te-I-Einheit wird auch in der Struktur von Mes(I)Te(TeMes₂)^[81] und in [PhTeI]₄^[82,83] beobachtet. Die Te-Te-Bindung ist länger als in Diarylditelluriden^[84] ($269.45(7)$ – $272.5(1)$ pm) und kleiner als in Mes(I)Te(TeMes₂) ($328.34(15)$ pm). Der Te-Te-I-Winkel in Mes(I)Te(TeMes₂) ist im Vergleich mit **35** (I2-Te2-Te1 $103.225(7)^\circ$ und I1-Te2-Te1 $75.611(7)^\circ$) fast linear ($166.71(2)^\circ$). Durch den *trans*-Effekt des Iods wird die Te-Te-Bindung verlängert. Die Te-Te-Abstände sind in Iodophenyltellur(II)-[PhTeI]₄ ($315.2(5)$ – $318.1(5)$ pm^[82] und $312.5(2)$ – $317.5(2)$ pm^[83]) fast so groß wie in **35**.

Die Tellur-Iod-Bindungen sind im Vergleich zu ähnlichen Aryldiiodotelluraten fast gleich (Te2-I2 $290.37(3)$ und Te2-I1 $297.25(3)$ pm, gegenüber mittleren 295.9 pm im

$\text{Ph}_4\text{AsPhTeI}_2$ ^[56] und $\text{Et}_4\text{N}(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{TeI}_2$ ^[61,62]).

Der C19-Te2-Te1-Winkel ($103.12(7)^\circ$) zeigt die Beteiligung des 5p-Orbitals an der Te-Te-Bindung auf. Nach der VSEPR-Theorie zeigen die beiden Telluratome eine Ψ -trigonal-bipyramidale Umgebung ^[37a]. Te1 hat die TolyI-Gruppe und zwei *Lone-pairs* in den äquatorialen Positionen und Se1, Te2 in den axialen Positionen. Zwei Iodatome besetzen am Te2 die axialen Positionen, während die äquatorialen Positionen durch Te1, die TolyI-Gruppe und ein *Lone-pair* belegt werden. Die Abweichungen der I2-Te2-Te1 und I1-Te2-Te1-Winkel ($103.225(7)^\circ$ bzw. $75.611(7)^\circ$) vom rechten Winkel ist auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen.

Der Se1-Te1-Abstand ist ca. 12 pm länger als die Summe der Se-Te-Einzelbindungsradien (254 pm), aber 6 pm kürzer als der kleinste Se-Te-Abstand der im Kap. 2.1.2 röntgenographisch charakterisierten Verbindungen (**35**: Se1-Te1 266.44(3) pm, z.Vgl. **34**: Se-Te 272.48(3) pm) und deutet auf eine deutliche Verstärkung der Se-Te-Bindung in **35** im Vergleich mit **34** hin. Die Phosphor-Selen-Bindungslänge P1-Se1 221.69(6) pm ist gegenüber **34** (z.Vgl.: P-Se 219.41(7) pm) leicht (um ca. 2 pm) verlängert, was auf eine geringfügige Schwächung der P-Se-Bindung in **35** hindeutet.

Die Moleküle sind im Packungsbild über zwei intermolekulare Weich-Weich-Wechselwirkungen (Se...I 369.16(4) pm und Se...Te 399.99(4) pm) in einer *zig-zag*-Kette verknüpft (s. *Abbildung 2.1.4.2*).

In [82] werden die tetrameren Einheiten des $[\text{PhTeI}]_4$ über schwache Te...I-Wechselwirkungen ($d(\text{Te-I}) = 414.8(4)\text{-}418.6(5)$ pm) zu einem zweidimensionalen Netzwerk verbunden, während in [83] I...I-Kontakte ($d(\text{I-I}) = 384.1(3)\text{-}389.8(3)$ pm) zu einem Netzwerk führen, das aus kleinen Te_4 Quadraten und großen I_4 Quadraten gebildet ist.

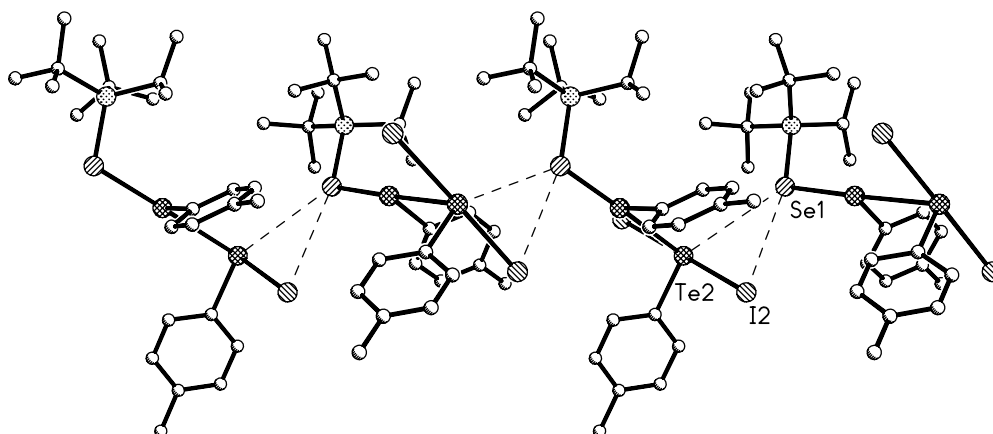


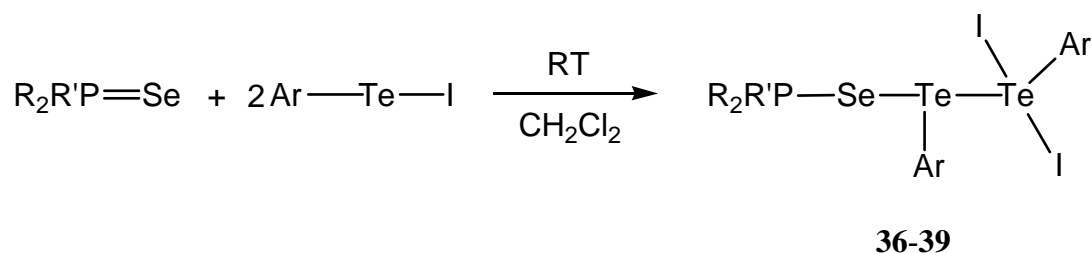
Abbildung 2.1.4.2 Sekundäre Te...Se und I...Se-Wechselwirkungen in der Struktur von **35**.

Die 1:2-Reaktion zwischen Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid (**3**) und *p*-Tolyltellurioidid wurde nach *Schema 2.1.4.1* durchgeführt, um einen besseren Überblick über das Lösungsverhalten des Komplexes **35** zu bekommen.

Der Komplex **35** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei 76.9 ppm mit einer P,Se-Kopplungskonstante von 583 Hz. Im Vergleich zu dem 1:1-Komplex **27**, wird das ^{31}P -NMR-Signal ca. 2 ppm hochfeldverschoben und die P,Se-Kopplungskonstante ist ca. 40 Hz kleiner (z.Vgl. **27**: $\delta = 79.2$ ppm, $^1J(\text{P,Se}) = 621.4$ Hz). Das weist darauf hin, dass der P-Se-Bindungsabstand in **35** größer als in **27** ist. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum wird ein breites Dublett bei $\delta = -105$ ppm ($^1J(\text{Se,P}) = 587$ Hz) beobachtet, das ca. 90 ppm (z.Vgl. **27**: $\delta = -197$ ppm) zum tieffeldverschoben wird. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt nach einer Messung im Bereich 1100/-100 ppm nur ein schwaches breites Signal bei $\delta = 898$ ppm. Es kann Te1 zugeordnet werden (z.Vgl. **27**: $\delta = 884$ ppm). In [61] wird berichtet, dass im ^{125}Te -NMR-Spektrum von $\text{Et}_4\text{N}^+ 2,4,6-(i\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2^-$ eine Verschiebung von 164 ppm beobachtet wird. Für das Fehlen von ^{125}Te -NMR-Signal im Hochfeld für **35** können Verunreinigungen, lange Messzeiten und relativ lange Relaxationszeiten fürs Tellur verantwortlich sein.

2.1.4.2 NMR-Untersuchungen von Trialkylphosphanseleniden mit Aryltelluriodiden

Triisopropylphosphanselenid und *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid wurden nach *Schema 2.1.4.2* jeweils mit *p*-Tolyltelluriodid und Mesityltelluriodid umgesetzt, um neue Informationen über das 1:2 System-Trialkylphosphanselenid/Aryltelluriodid zu bekommen.



36: R, R' = *i*Pr, Ar = Tol; **37:** R = *i*Pr, R' = *t*Bu, Ar = Tol

38: R, R' = *i*Pr, Ar = Mes ; **39:** R = *i*Pr, R' = *t*Bu, Ar = Mes

Schema 2.1.4.2 1:2-Umsetzungen von Trialkylphosphanseleniden mit Aryltelluriodiden.

Alle vier Verbindungen zeigen im ^{31}P -NMR-Spektren jeweils ein Signal, das im Vergleich zur Ausgangsverbindung ca. 2 ppm zu hohem Feld verschoben ist (s. *Tabelle 2.1.4.1*). Bis auf die P,Se-Kopplungskonstante, die für **36** nur 10 Hz kleiner als in **19** ist, zeigen **37-39** ca. 30 Hz kleinere P,Se-Kopplungskonstanten als die entsprechenden Ausgangsverbindungen. Diese Befunde zeigen eine Senkung des P-Se-Doppelbindungscharakters auf. Das ist eine gute Voraussetzung für die Bildung eines Phosphoniumkations.

Wie im Fall von **35** werden in den ^{31}P -NMR-Spektren fast die gleichen Werte für die Se,P-Kopplungskonstante wie in den ^{77}Se -NMR-Spektren beobachtet. In den ^{77}Se -NMR-Spektren sind die Signale der 1:2 Komplexe **37-39** im Vergleich zu den 1:1 Komplexen tieffeldverschoben. Das ^{77}Se -NMR-Signal von **36** zeigt im Gegensatz zu **37-39** ein Dublett, das gegenüber **19** zu hohem Feld verschoben ist. Die Abschirmung des ^{77}Se -Kernes des Komplexes **36** kann dadurch erklärt werden, dass die Phosphor- und Tellur-Substituenten von **36** weniger sperrig sind. Folglich kann das zu Weich-Weich-Wechselwirkungen führen.

Tabelle 2.1.4.1 ^{31}P -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Verschiebungen [ppm] and $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ [Hz] Kopplungskonstanten (kursiv) der Verbindungen **36-39** (CDCl_3).

	$\delta^{31}\text{P}$ $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$	$\delta^{77}\text{Se}$ $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$	$\delta^{125}\text{Te}$
<i>i</i> Pr ₃ PSe[Te(Tol)I] ₂ (36)	65.5 618.4	-243 620 ($\pm 5\%$)	-
<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSe[Te(Tol)I] ₂ (37)	73.7 604.2	-241 609 ($\pm 5\%$)	-
<i>i</i> Pr ₃ PSe[Te(Mes)I] ₂ (38)	65.9 601.1	-243 603 ($\pm 5\%$)	755 259
<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSe[Te(Mes)I] ₂ (39)	73.8 611.3	-280 598 ($\pm 5\%$)	760 259

36 und **37** zeigen in den ^{125}Te -NMR-Spektren keine Signale. Für **38** und **39** werden dagegen wie erwartet zwei Signale beobachtet (s. *Tabelle 2.1.4.1*). Die Signale im Tieffeldbereich entsprechen den 10-Te-3 Atomen, während die Signale im hohen Feld zu den 10-Te-4 Atomen gehören. Im Vergleich mit **23** und **25** sind die ^{125}Te -Kerne am Selen um ca. 90 ppm entschirmt (z. Vgl. **23**: $\delta = 662$ ppm, **25**: $\delta = 672$ ppm).

Die Verschiebungen der 10-Te-4 Atome befinden sich im gleichen Bereich wie bei $\text{Et}_4\text{N}^+ 2,4,6-(i\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2^-$ [61,62].

H. U. MEYER hat in seiner Doktorarbeit [62] Verbindungen des Typs $\text{R}_4\text{N}^+ 2,4,6-(i\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeHal}_2^-$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}, n\text{Bu}$; $\text{Hal} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) ^{125}Te -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Trotz verschiedener Halogene am Tellur und unterschiedlicher R_4N^+ -Gegenionen liefern alle Verbindungen Signale in dem für ^{125}Te -NMR-Spektroskopie kleinen Bereich von 150 bis 170 ppm. Das führt zum Schluss, dass als NMR-aktive Substanz nicht die eigentliche Verbindungen auftritt, sondern in geringen Mengen eine gleichartige Spezies vorkommt, die für das Auftreten des ^{125}Te -NMR-Signals verantwortlich ist.

Zu bedenken ist, dass die 10-Te-4 Atome in Komplexe **38** und **39** nicht gleich sind mit den Telluratomen der MAYER-Verbindungen (10-Te-3). Trotzdem ist unklar, ob die Signale im tieferen Bereich zu **38** und **39** gehören.

Röntgenstrukturanalyse von Bis[(iodotelluroseleno)triisopropylphosphonium)]-hexaiodotellurat (**64**)

Bei der 1:2 Reaktion zwischen Triisopropylphosphanselenid mit Mesityltellurioidid entstanden zwei Kristalltypen, rote Nadeln des 1:1-Komplexes **21**, sowie geringe Mengen

schwarzer Prismen, die sich nach der Röntgenstrukturanalyse als $[i\text{Pr}_3\text{PSeTeI}]^+_2\text{TeI}_6^{2-}$ (**64**) erwiesen.

Verbindung **64** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Phosphonium-Kationen $[i\text{Pr}_3\text{PSeTeI}]^+$, einem Anion TeI_6^{2-} , sowie einem Dichlormethan-Molekül (s. *Abbildung 2.1.4.3*).

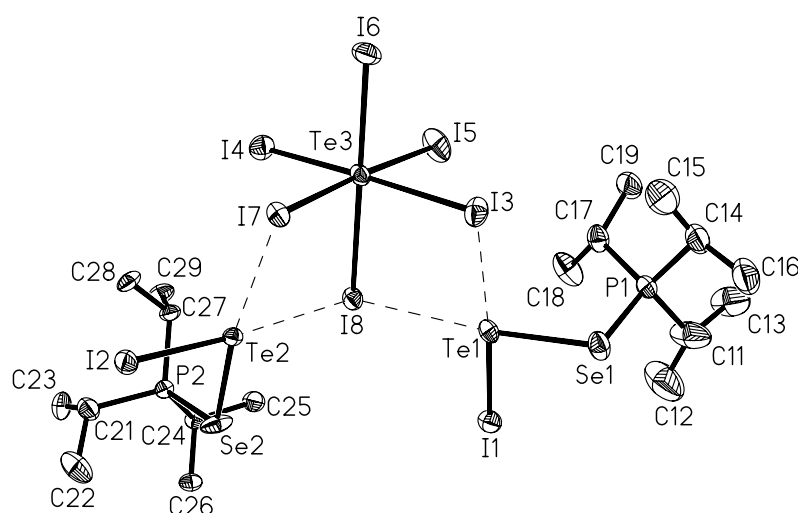


Abbildung 2.1.4.3 Ein Ionenpaar in der Struktur von **64** (ohne Lösungsmittel).

Jedes Phosphonium-Kation $[i\text{Pr}_3\text{PSeTeI}]^+$ enthält eine ungewöhnliche P-Se-Te^{II}-I-Einheit. Genau wie in der Struktur von **65** ist auch in **64** neben dem Te^{II} ein Te^{IV}-Atom zu finden. Die Tellur-Iod-Bindungsvektoren in $[i\text{Pr}_3\text{PSeTeI}]^+$ sind mit Längen von Te1-I1 280.92(6) pm und Te2-I2 275.93(5) gegenüber den Te-I-Einzelbindungsradien (270 pm) leicht (um ca. 11 bzw. 6 pm) verlängert, aber im Vergleich mit 10-Te-3-Systemen deutlich verkürzt (z.Vgl. **19**: Te-I 297.66(4) pm und **21**: Te-I 298.74(4) pm). Die Se-Te-Bindungsabstände (Se1-Te1 256.22(7) pm und Se2-Te2 257.05(7) pm) sind ca. 3 pm länger als die Se-Te-Einzelbindungsradien (254 pm). Im Gegenteil zu den Te-I und Se-Te-Bindungen sind die P-Se-Bindungsvektoren (P1-Se1 222.62(16) pm und P2-Se2 222.26(14) pm) ca. 4 pm verlängert gegenüber den 10-Te-3 Systemen (z.Vgl. **19**: P-Se 218.32(7) pm und **21**: P-Se 218.25(10) pm).

Im Hexaiodotellurat(IV)-anion sind drei Te-I-Bindungen wesentlich länger als die anderen (*Te3-I7 303.70(5) pm, Te3-I8 306.79(5) pm, Te3-I3 312.50(6) pm, Te3-I4 282.52(6) pm,*

Te3-I6 284.91(6) pm, Te3-I5 287.16(6) pm). Diese Erweiterung ist in den intramolekularen Te(II)-I-Wechselwirkungen *trans* zu den Se-Te und Te-I-Bindungen begründet (Te1...I3 320.45(6) pm, Te1...I8 335.70(6) pm, Te2...I8 332.12(5) pm, Te2...I7 333.31(5) pm) (s. *Abbildung 2.1.4.3*). Die Te1- und Te2-Atome weisen eine *cis* quadratisch-planare Koordination auf. Die Winkel rund um die Telluratome sind annähernd orthogonal bzw. linear (maximale Abweichung bei Te1: 6.14° für \angle I3-Te1-I8 83.859(14)°, bei Te2: 9.59° für \angle I8-Te2-I7 80.414(12)°).

Im Packungsbild werden zwei asymmetrischen Einheiten durch intermolekulare Se-Te und I-I-Wechselwirkungen miteinander verbunden (Te2-Se2#1 373.81(7) pm und I1-I2#1 373.79(6) pm, #1 -x+1,-y+2,-z) (s. *Abbildung 2.1.4.4*). Durch die Se2-Te2-Kontakte werden *Dimere* gebildet. Zwischen den neu gebauten Einheiten wirken I1-I5-Wechselwirkungen (I1-I5#2 419.70(6) pm, #2 -x+1,-y+2,-z+1), die innerhalb des van der Waals-Bereiches liegen und führen zu Ketten.

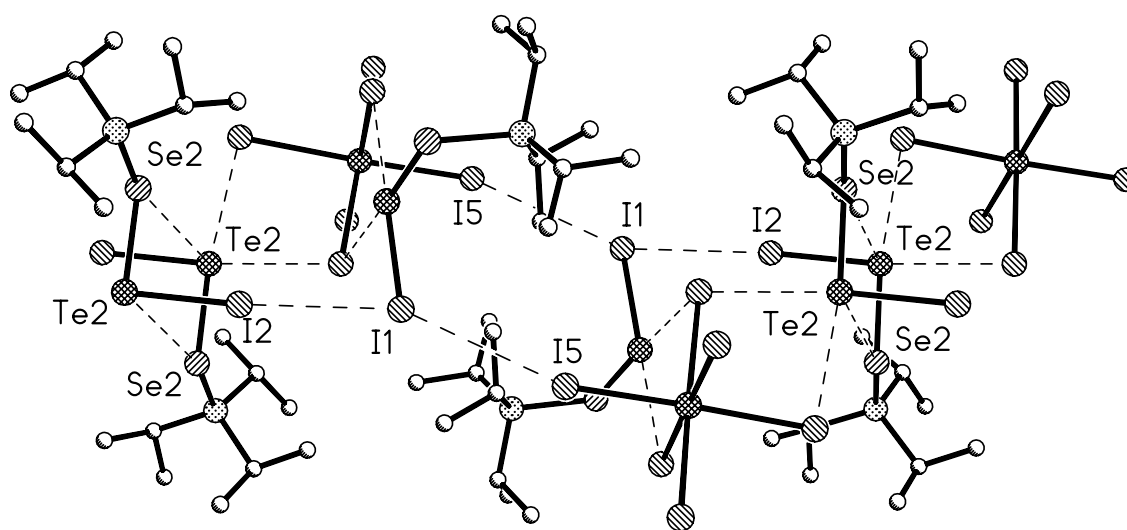
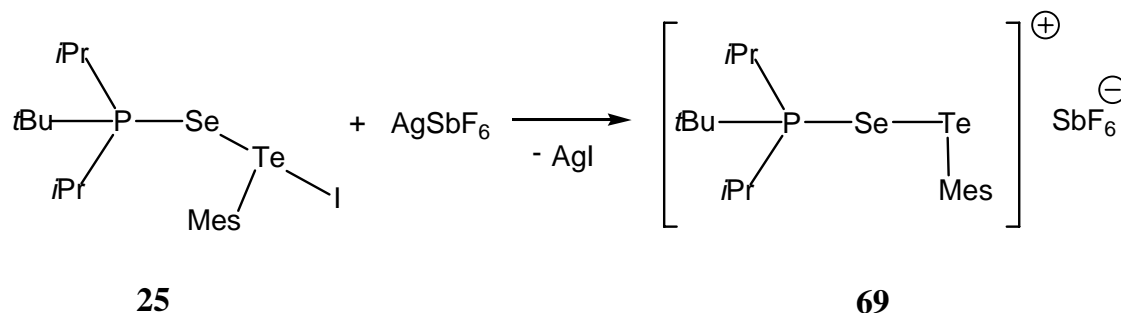


Abbildung 2.1.4.4 Sekundäre Te...Se und I...I-Wechselwirkungen in der Struktur von **64**.

2.1.5 Weitere Experimente zur Bildung von Aryltelluroselenophosphonium-Ion Derivaten

2.1.5.1 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (**69**)

Im ersten Schritt entsteht *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (**25**) (s. Kap. 2.1.2.2). Durch Zugabe von Silberhexafluoroantimonat werden dann sukzessiv Iodid-Ionen entzogen (Bildung des schwerlöslichen Silberiodids) und es entsteht *tert*-Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (**69**) (s. Schema 2.1.5.1).

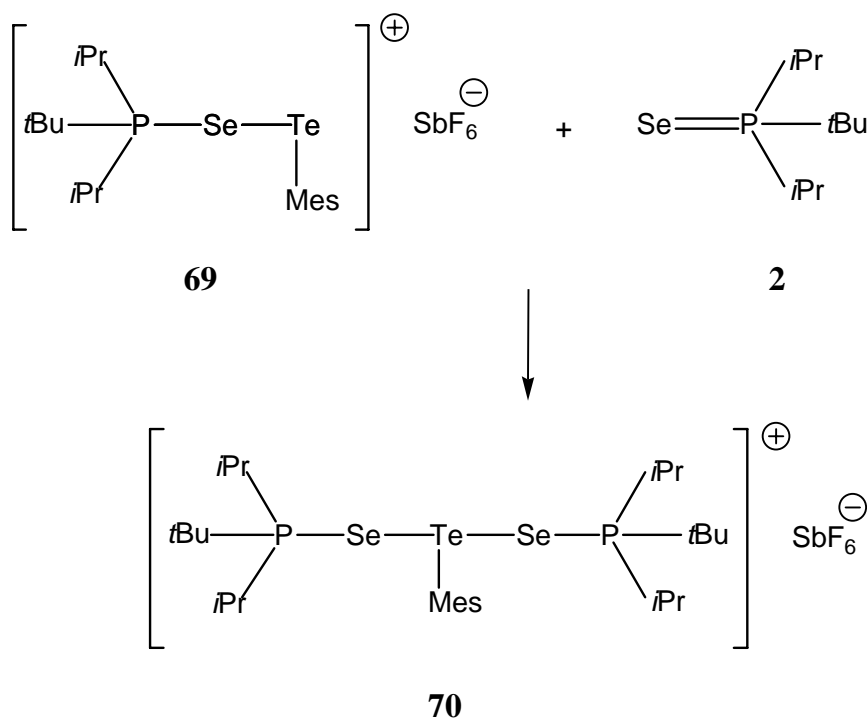


Schema 2.1.5.1 Umsetzung von **25** mit Silberhexafluoroantimonat.

Die erhaltene ^{31}P -NMR-Verschiebung des Produktes **69** ($\delta = 73.8$ ppm) und der zugehörige P,Se-Kopplungswert von $^1J(\text{P,Se}) = 500.3$ Hz unterscheiden sich mit 1.5 ppm bzw. 126 Hz von den Befunden in Kap. 2.1.2.2 (z.Vgl. **25**: $\delta = 75.3$ ppm, $^1J(\text{P,Se}) = 625.9$ Hz). Die P,Se-Kopplungskonstante ist sogar kleiner als die P,Se-Kopplungskonstante von *tert*-Butyldiisopropylphosphanseleniddibromid (**17**) und entspricht einer P,Se-Einfachbindung (z.Vgl. **17**: $^1J(\text{P,Se}) = 526.2$ Hz). Das ^{77}Se -NMR-Spektrum weist ein Dublett bei $\delta = -28$ ppm mit $^1J(\text{Se,P}) = 498$ Hz im Bereich einfachbindigen Selenverbindungen auf ^[84].

2.1.5.2 Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (**69**) mit *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**)

tert-Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (**69**) reagiert mit einem weiteren Äquivalent von **2** und ergibt Bis(*tert*-butyldiisopropylphosphanselenid)mesityltellur(II)hexafluorantimonat (**70**) (s. *Schema 2.1.5.1*). Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts **70** erscheint ein Singulett bei $\delta = 75.4$ ppm. Die P,Se-Kopplungskonstante $^1J(\text{P,Se}) = 577.2$ Hz entspricht der der Phosphanselenid-Aryltelluriodid-Komplexe (s. *Kap. 2.1.2*) und liegt zwischen dem Wert einer P,Se-Doppelbindung (z.Vgl. **2**: $^1J(\text{P,Se}) = 695.8$ Hz) und dem Wert einer P-Se-Einfachbindung (z.Vgl. **69**: $^1J(\text{P,Se}) = 500.3$ Hz). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die P-Se-Bindungen als Doppelbindungen beschrieben werden können und die Se-Te-Bindungen koordinativer Natur sind.



Schema 2.1.5.1 Umsetzung von **69** mit *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid.

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt ein breites Dublett ($\delta = -178$ ppm, $^1J(\text{Se,P}) = 580.0$ Hz) und erscheint gegenüber *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**) um 119 ppm zu tiefem Feld verschoben (z.Vgl. **25**: $\delta = -297$ ppm, $^1J(\text{Se,P}) = 608$ Hz). Die Verbreiterung des Signals weist auf Austauschreaktionen in der Lösung hin. Die Se,P-Kopplungskonstante ist

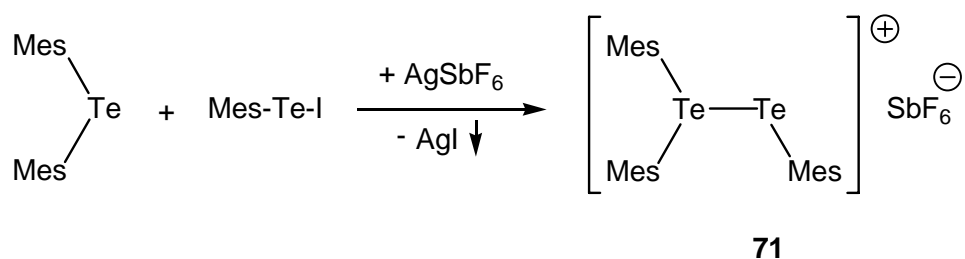
aufgrund der Signalbreite nicht mit dem ^{31}P -NMR in Übereinstimmung. Der ^{125}Te -Kern in **70** wird im Vergleich mit **25** um 40 ppm abgeschirmt (z.Vgl. **25**: $\delta = 672$ ppm) (s. *Tabelle 2.1.5.1*).

Tabelle 2.1.5.1 ^{31}P -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Daten der Verbindungen **2**, **25**, **69** und **70** (CDCl_3 ; * CD_2Cl_2).

	$\delta^{31}\text{P}$ [pm]	$^1J(\text{P,Se})$ [Hz]	$\delta^{77}\text{Se}$ [pm]	$\delta^{125}\text{Te}$ [pm]
<i>t</i> BuPr ₂ PSe (2)*	79.5	695.8	-493	
<i>t</i> BuPr ₂ PSeTe(Mes)I (25)	75.3	625.9	-297	672
$[\textit{t}\text{BuPr}_2\text{PSeTeMes}]^+\text{SbF}_6^-$ (69)	73.8	500.3	-28	693
$[(\textit{t}\text{BuPr}_2\text{PSe})_2\text{TeMes}]^+\text{SbF}_6^-$ (70)	75.4	577.2	-178	632

2.1.5.3 Umsetzung von Tris(mesityl)ditelluroniumhexafluoroantimonat (**71**) mit *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**)

Zuerst reagiert Dimesitylditellurid (**16**) mit Iod und führt zu Mesityltellurioidid. Das reagiert mit Dimesityltellurid und Silberhexafluoroantimonat. Nach der Abscheidung von AgI entsteht Mesityltelluroniumhexafluoroantimonat. Dimesityltellurid fungiert als Donor zu dem neu entstandenem Kation und führt zu Tris(mesityl)ditelluroniumhexafluoroantimonat (**71**)^[28] (s. *Schema 2.1.5.2*).

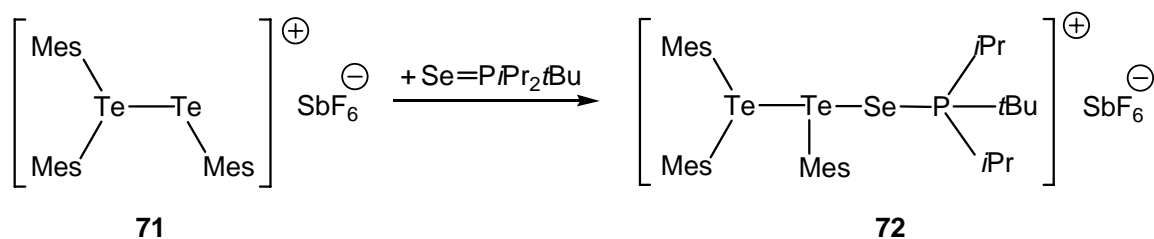


Schema 2.1.5.2 Reaktion zum Tris(mesityl)ditelluroniumhexafluoroantimonat (**71**).

Es konnten im ^{125}Te -NMR keine Signale gefunden werden, wobei davon ausgegangen werden muss, dass das verwendete Lösemittel Chloroform das Kation dynamisch

komplexiert (über Chlor-Tellurenyl-Wechselwirkungen) und so zu einer starken Linienverbreiterung führt^[28].

Durch Zugabe eines weiteren Donors, *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), wird das *tert*-butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltellur(II)-dimesityltellur(II)-hexafluorantimonat (**72**) hergestellt (s. *Schema 2.1.5.3*).



Schema 2.1.5.3 Reaktion zum *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltellur(II)-dimesityltellur(II)-hexafluorantimonat (**72**).

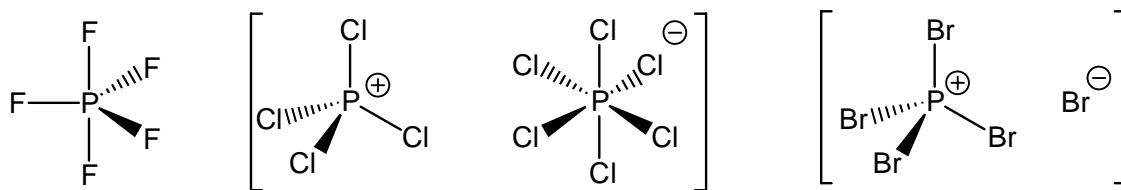
Das Produkt **72** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 75.3$ ppm. Die P,Se-Kopplungskonstante $^1J(\text{P,Se}) = 506.1$ Hz entspricht einer P,Se-Einfachbindung (s. *Kap. 2.1.5.1*). Das ⁷⁷Se-NMR-Dublett kommt bei $\delta = -41$ ppm und ist mit 256 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zu **25**. Diese große Entschirmung wird dadurch erklärt, dass die P-Se und Te-Se-Bindungen in Komplex **72** Einfachbindungen sind.

Im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum konnten sowohl für das mittlere als auch für das endständige Telluratom je ein Signal gefunden werden. Das mittlere Telluratom zeigt ein breites Signal bei $\delta = 696$ ppm und liegt somit nah an der ¹²⁵Te-Verschiebung von **69** und **25** (z.Vgl. **69**: 693 ppm bzw. **25**: $\delta = 672$ ppm). Das Signal ist breit und weist ebenfalls auf Austauschphänomene in der Lösung hin. Das endständige Telluratom besitzt eine Verschiebung von $\delta = 284$ ppm, die im Vergleich zu Dimesityltellurid ($\delta = 253$ ppm) um 31 ppm tieffeldverschoben ist.

2.2 Reaktionen von zweizähligen Phosphanen und Phosphanseleniden

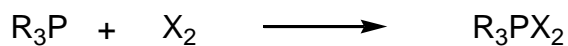
2.2.1 Das System Trialkylphosphan-Dihalogen

Die Oxidation von P^{III} -Verbindungen zu P^V -Spezies mit Halogenen führt zur Bildung von Halogenphosphanen, die sich z.T. durch eine große Strukturvielfalt auszeichnen. Schon bei Betrachtung der binären Stammhalogenphosphane PX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) und deren Halogenoxidsprodukten PX_5 fällt auf, dass deutliche Unterschiede in deren Festkörper-, Lösungs- und Gasphasenstrukturen erkennbar sind (s. *Schema 2.2.1.1*). So liegt PF_5 als Molekül mit trigonal-bipyramidaler Umgebung des P^V -Zentrums als Phosphoran vor ^[85]. Dieses Molekül ist u.a. durch den Umstand, dass aufgrund von Pseudorotation der Fluorsubstituenten im ^{19}F -NMR-Experiment nur ein Signal detektiert werden kann, früh in den Mittelpunkt des Interesses gerückt ^[86]. PCl_5 zeigt zwar in der Gasphase die gleiche molekulare Struktur ^[1], im Festkörper hingegen meist eine ionische Zusammensetzung in Form von $[PCl_4^+PCl_6^-]$ ^[87]. Das Pentabromid des Phosphors wiederum kann im kristallinen Zustand ebenfalls als Phosphoniumsalz beschrieben werden, hier allerdings mit der Formel $[PBr_4^+Br^-]$ ^[87]. Die Stabilität dieser Verbindungen nimmt mit steigender Masse des Halogens ab, so dass bisher für ein Produkt der Summenformel PI_5 keine echte Evidenz vorliegt, sondern nur Postulate, z.B. über das Vorliegen einer ionischen Form $[PI_4^+I^-]$ in Lösung ^[88,89].



Schema 2.2.1.1 Strukturen für PX_5 ($X = F, Cl, Br$).

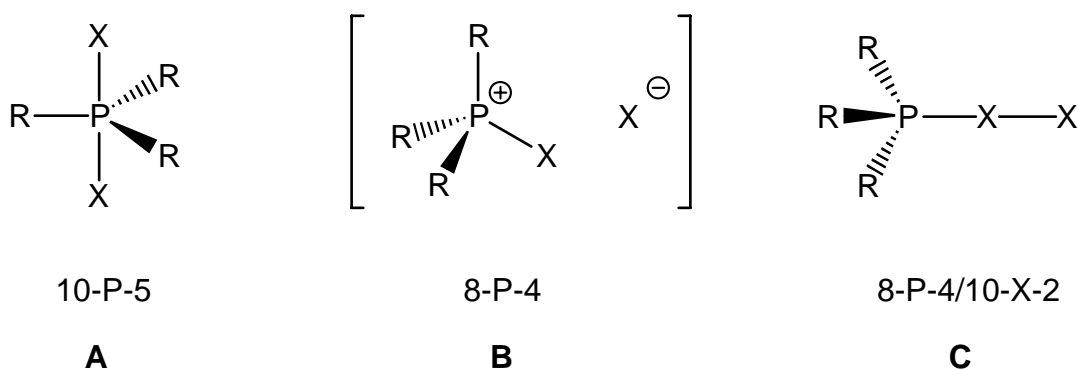
Der Ersatz von Halogenatomen durch organische Reste R (R z.B. Aryl, Alkyl) führt zu Verbindungen R_nPX_{5-n} , für die ebenfalls sowohl molekulare als auch ionische Formen beobachtet worden sind ^[2]. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt in der Regel über die Halogenierung der jeweiligen Stammphosphane R_3P mit elementaren Halogenen X_2 ($X = Cl, Br, I$) ^[90-94] (s. *Schema 2.2.1.2*).



R = Aryl, Alkyl; X = Cl, Br, I

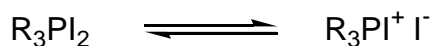
Schema 2.2.1.2 Darstellung von Verbindungen des Typs R_3PX_2 .

Für die R_3PX_2 -Verbindungen mit X = F ist von einer trigonal-bipyramidalen Umgebung für das Phosphor-Zentrum (10-P-5) auszugehen^[94] (Typ **A**, *Schema 2.2.1.3*). GODFREY et al. haben nachgewiesen, dass einige Dibrom- und Dichlorprodukte (Ph_3PCl_2 , $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PBr}_2$) neben dem Strukturtyp **A** auch Typ **B** (salzartige Phosphoniumstrukturen, s. *Schema 2.2.1.3*^[91,92,95,96]) im Festkörper annehmen können^[97-99].



Schema 2.2.1.3 Strukturalternativen für R_3PX_2 .

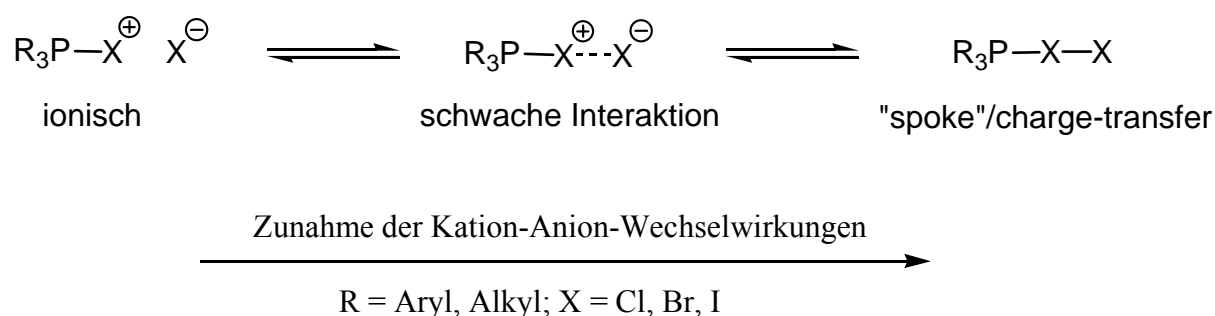
In 1987 wurde durch die Veröffentlichung der Röntgenstrukturanalyse von Tri-*tert*-butyliodophosphoniumiodid $t\text{Bu}_3\text{PI}_2$ ^[57] belegt, dass im Festkörper ein weiterer Strukturtyp vorliegen kann, der als weitgehend ionisch mit signifikanten Kation-Anion-Weich-Weich-Wechselwirkungen beschrieben wurde (Typ **C**, s. *Schema 2.2.1.3*). Diese Konfiguration lässt sich zwanglos aus der ionischen Struktur **B** durch den Angriff des Anions am - nach wie vor als weiches Elektrophil wirksamen - Iodat am Phosphor herleiten. Begleitende ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten die oben erwähnte Annahme eines dynamischen Gleichgewichts in Lösung nach *Schema 2.2.1.4*. Damit konnte erstmals gezeigt werden, dass der schon für die verwandte Arsenverbindung Ph_3AsI_2 von MCAULIFE et al. geprägte Begriff der sogenannten "spoke" Struktur mit linearer [As-I-I]-Einheit (10-I-2)^[100] auch auf analoge Phosphorverbindungen übertragbar ist.



R = Aryl, Alkyl

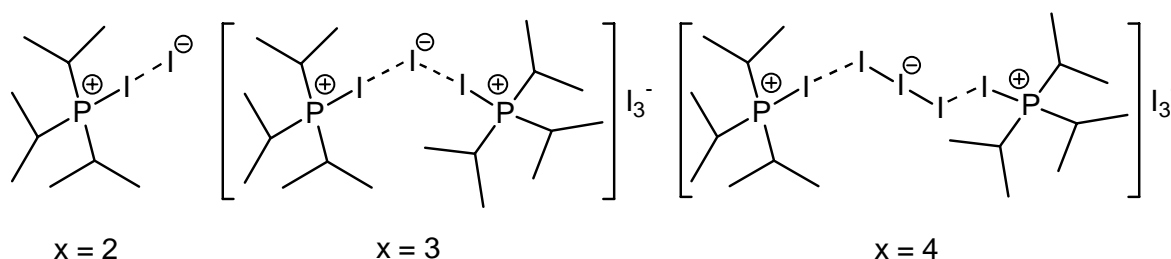
Schema 2.2.1.4 Mögliches dynamisches Gleichgewicht für R_3PI_2 in Lösung.

Eine strikte Trennung in ionisch und molekularem *charge-transfer*-Komplex (wie z.B. in [101] und [102] vorgeschlagen) kann nicht gemacht werden. Vielmehr sollte von einem Kontinuum ausgegangen werden, welches einen außerordentlich weiten Bereich von [P-X...X]-Abständen (X = Halogen) und -interaktionsstärken abdeckt, wobei die erwähnten Ausrichtungen nach Typ **B** (rein ionisch) und Typ **C** (signifikante Interaktion) die beiden Grenzen auf dieser Strukturkoordinate darstellen (s. *Schema 2.2.1.5*)^[103].



Schema 2.2.1.5 Interaktionsgleichgewichte für R_3PX_2 .

F. RUTHE untersuchte die Reaktivität von Trialkylphosphanen gegenüber Chlor, Brom und Iod^[34]. Allen Verbindungen *RUTHE's* ($i\text{Pr}_3\text{PI}_2$, $i\text{Pr}_3\text{PBr}_2$, $i\text{Pr}_3\text{PCl}_2$, $t\text{Bu}_2i\text{PrPI}_2$, $t\text{Bu}_2i\text{PrPBr}_2$) ist die Bildung von Strukturmotiven mit einer Topologie gemein, die anschaulich auf *sekundäre* Kationen-Anionen-Wechselwirkungen in kondensierter Phase hinweist (Typ **C**). Dies zeigt explizit, dass offenbar nicht nur das große, polarisierbare Halogen Iod zu Strukturen mit entsprechender Konstitution führt, sondern dass auch die leichteren Halogene Brom und Chlor dementsprechende Strukturen hervorzubringen in der Lage sind.

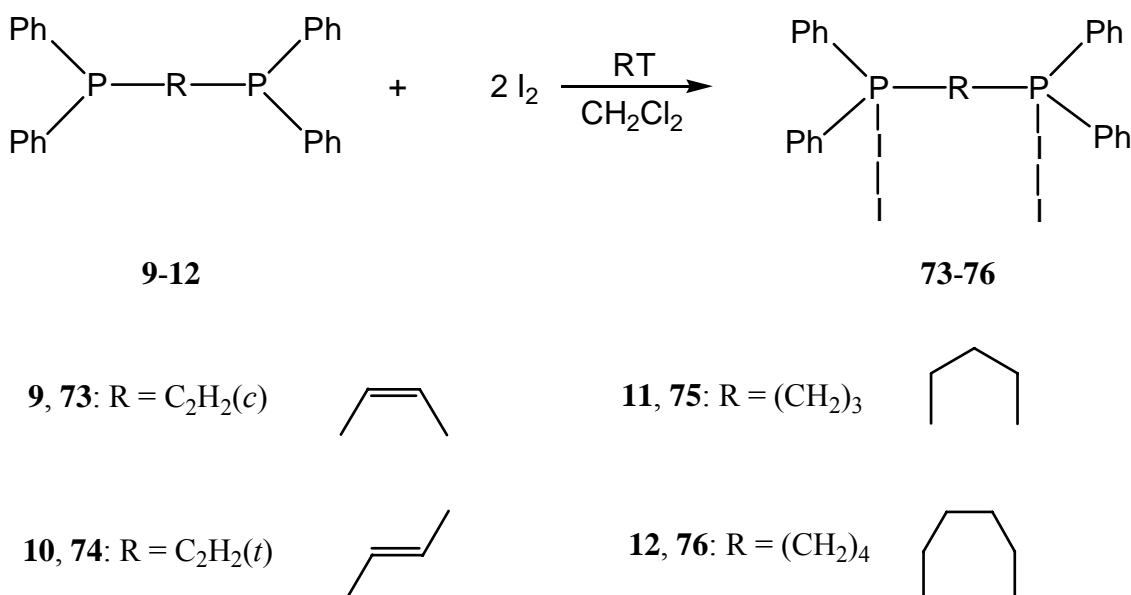


Schema 2.2.1.6 Relevante Motive aus den Strukturen von $i\text{Pr}_3\text{PI}_x$ ($x = 2-4$).

Zusätzlich studierte F. RUTHE das Verhalten der Systeme $\text{R}_3\text{P}/\text{I}_2$ bei Halogenüberschüssen in Lösung. Für das Phosphan $i\text{Pr}_3\text{P}$ und Iod wurden erstmals Kristallstrukturen der Zusammensetzungen $i\text{Pr}_3\text{PI}_x$ mit $x = 2-4$ dargestellt (s. *Schema 2.2.1.6*).

2.2.2 Umsetzungen von zweizähligen Phosphanen mit Iod

Setzt man die Diphospane **9**, **10** und **12** mit Iod (s. *Schema 2.2.1.7*) im Verhältnis 1:2 in Dichlormethan um, so bilden sich sofort gut lösliche Produkte. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen jeweils ein Signal bei ca. 50 ppm. Es handelt sich um Hydroxyphosphoniumsalze^[34]. Das weist auf die Luftempfindlichkeit der Produkte hin.



Schema 2.2.1.7 Umsetzungen von Diphosphanen **9-12** mit Iod.

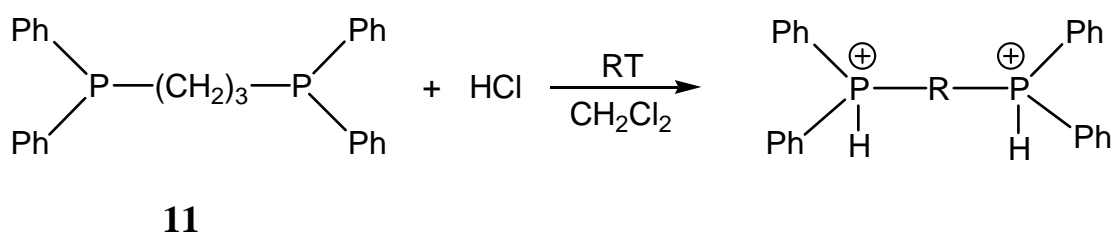
In der Literatur finden sich Unsicherheiten in Bezug auf ^{31}P -NMR-spektroskopische Experimente bezüglich Trialkylphosphanhalogeniden. Ein gutes Beispiel findet sich in [103]. Hier wurde nachgewiesen, dass für eine seit langem bekannte und gut charakterisierte Verbindung wie $[\text{Ph}_3\text{PI}^+\text{I}^-]$ [101] oftmals falsche ^{31}P -NMR-Verschiebungen um $\delta = 45.0$ ppm angegeben wurden (z.B. [101]: Ph_3PI_2 $\delta = 44.8$ ppm). Nach [103] sind diese Signale in den meisten Fällen $[\text{Ph}_3\text{POH}^+]$ -Ionen. F. RUTHE hat in [34] die Reaktionen von Ph_3P mit I_2 wiederholt. Die Verbindung $[\text{Ph}_3\text{PI}^+\text{I}^-]$ weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -20$ ppm auf.

In [104] wurde gezeigt, dass u. a. das dpppI_4 (**75**) im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Verschiebung bei $\delta = 54.7$ ppm besitzt. Weil bei der Zuordnung der ^{31}P -NMR-Signale Unklarheit herrscht, sollte eine erneute Darstellung von **75** nach *Schema 2.2.1.7* und die anschließende Evaluation seiner Eigenschaften Klärung bringen.

Da die direkte ^{31}P -NMR-Untersuchung des 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (**11**) (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan ist in der Literatur auch als 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan und 1,3-propylenbis(diphenylphosphan) bekannt) mit 2 Äq. I_2 zu einem Signal bei $\delta = 54.3$ ppm in ^{31}P -NMR-Spektrum führt, wurde versucht, **11** in einer titrationsähnlichen Umsetzung stufenweise mit Iod zu versetzen, um Informationen über möglicherweise zwischenzeitlich gebildete Spezies zu erhalten.

Diese Umsetzung wurde mit frisch sublimiertem Iod in Dichlormethan durchgeführt. Stufenweise wurden jeweils 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 70%, 100%, 133%, 200% I_2 zugegeben. Die Verbindung **11** gibt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei -17.4 ppm [105], und bei der Zugabe von bis 133% I_2 zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren der entsprechenden Lösungen ein Singulett bei $-17.4 (\pm 0.2)$ ppm. Die Spektren aller Zusammensetzungen zeigen jeweils ein sehr kleines Signal (im Vergleich mit dem bei -17.4 pm) bei ca. 31 ppm (z.Vgl. [106]: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ $\delta = 29.3$ ppm). Dieses Ergebnis in Zusammenhang mit der Tatsache, dass bei der Zugabe von schon 20% I_2 ein hellgelbes Pulver ausgefallen ist, führt zur Feststellung, dass **75** unlöslich in CH_2Cl_2 ist und deswegen kein signifikantes Signal außer dem für **11** zu sehen ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der 1:2 Zusammensetzung (**11**: I_2) zeigt eine sehr breite Grundlinie und keine gut erkennbaren Signale. Die experimentellen Elementar/Analysen-daten des gelben Pulvers stimmen mit den berechneten Daten für dpppI_4 überein. Die 10-prozentige Lösung von dppp und I_2 wurde noch mal erreicht durch die Mischung von dpppI_4 und dppp in CDCl_3 . Die ^{31}P , ^{13}C und ^1H -NMR-Messungen haben keine großen Unterschiede im Vergleich zu freiem dppp gebracht.

In einem NMR-Röhrchen wurden ca. 20 mg dppp in 1 ml CDCl_3 mit 2-3 Tröpfchen HCl (37%) versetzt (s. *Schema 2.2.1.8*). Ein ^1H -gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nach 20 min. ein Dublett bei $\delta = 5.8$ ppm mit einer $^1J(\text{P,H})$ -Kopplungskonstante in Wert von 479 Hz entsprechend einem $[\text{dpppH}_2]^{2+}$ Kation.



Schema 2.2.1.8 Umsetzung von **11** mit HCl (37%).

Ein zweiter NMR-Versuch von dpppI_4 und H_2O führt nach 20 min. im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Singulett bei 33.4 ppm. Da es keine P,H-Kopplung gibt, kann nur dpppO_2 in Frage kommen. Allerdings führt die Reaktion von dppp mit H_2O_2 in ^{31}P -NMR zu einem Peak bei ca. 34 ppm.

Die Reaktion von dppe (**8**) mit einem und zwei Äquivalenten Iod wurde bereits von Stenzel in unserem AK durchgeführt ^[59]. Um einen besseren Einblick in den Reaktionsverlauf und einen Vergleich mit der vorherigen Reaktion zu haben, wurde die titrationsähnliche Umsetzung von **8** mit 10%, 20%, 40%, 70%, 100%, 110%, 200% I_2 Stufenweise durchgeführt.

Bis einschließlich 70% I_2 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei ca. -12.3 pm (freies dppe). Die Reaktionslösung mit 100% I_2 weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei $\delta = -12.4$ pm auf, das laut [59] zum 1:1 Produkt (**8**: I_2) gehört. Dppe und dppeI_2 weisen fast gleiche NMR-Verschiebungen auf. Dppe war bis 100% I_2 im Überschuss, was die scharfen Signale erklären kann. Bis 100% I_2 gab es eine klare gelbe Lösung, und weitere 10% I_2 führen zum Ausfall eines gelben Feststoffes, der als dppeI_4 identifiziert wurde. Der Feststoff hat die korrekte C-H-analytische Zusammensetzung.

Genau wie bei dppp führt der NMR-Versuch von dppeI_4 und H_2O nach 20 min. im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Singulett bei 33.6 ppm (dppeO_2 ; z.Vgl. [106]: $\delta = 35.8$ ppm). Bei der 1:2 Zusammensetzung zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung nur ein Singulett bei 50.1 ppm.

Die Oxidation von dpppI_4 und dppeI_4 mit O_2 führt im ^{31}P -NMR-Spektrum zu jeweils einem Signal bei 53.0 ppm bzw. bei 52.1 ppm. Diese Verschiebungen gehören zu den Hydroxyphosphonium-Spezies $[\text{R}_3\text{POH}^+]$ oder $[(\text{R}_3\text{PO})_2\text{H}^+]$ ^[34].

Aus der Reaktion zwischen dppb (**12**) und Iod werden rote Kristalle des Hydrolyse-Produktes Propylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-triiodid (**76a**) gebildet.

Röntgenstrukturanalyse von Propylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-triiodid (**76a**)

Verbindung **76a** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ des monoklinen Kristallsystems mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem ganzem dpppO_2 , zwei halben dpppO_2 , zwei H^+ und zwei I_3^- . Zwei teilbesetzte Triiodidion ($[\text{I2}-\text{I1}-\text{I3}]^-$ besitzt die Hauptlage während $[\text{I2}'-\text{I1}'-\text{I3}']^-$ besitzt die Alternativelage) führen zu einem ganzem Triiodidion. In der *Abbildung 2.2.1.1* sind zwei Propylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-Kationen und zwei Triiodid-Anionen gezeigt. Durch die Symmetrieeoperatoren $[-x, -y-1, -z]$ (C6-C6#1) und $[-x+1, -y-1, -z+2]$ (C8-C8#2) werden die endlichen Hälften vervollständigt. Der Mittelpunkt der C(6)-C(6)#1-Bindung befindet sich auf $[0, \frac{1}{2}, 0]$ und $[0, 0, \frac{1}{2}]$.

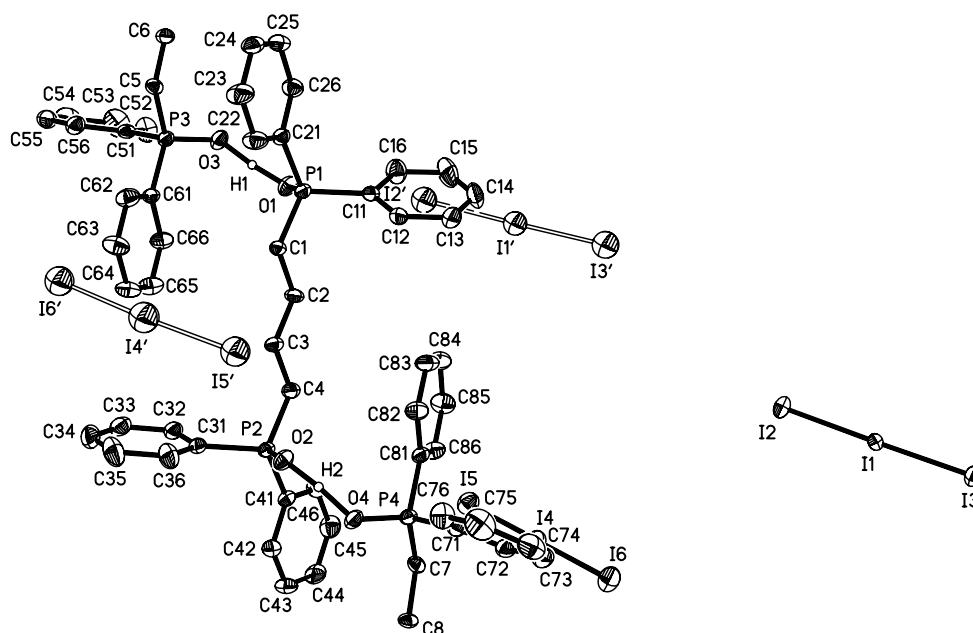


Abbildung 2.2.1.1 Struktur von **76a** im Kristall.

Das gefundene Strukturmotiv stellt mit der $[R_3P-O-H-O-PR_3]$ -Kationeneinheit ($R = \text{Aryl, Alkyl}$) den bisher am häufigsten in der Literatur anzutreffenden Grundtyp für "Hydroxyphosphonium"-Salze dar. All diesen Strukturen ist die damit u.U. einhergehende Unsicherheit in Bezug auf die genaue Lokalisierung des Wasserstoffatoms gemein. Topologisch und auch in den meisten Fällen aufgrund der Datenlage (z.B. Restelektronendichte im Bereich des Inversionszentrums) kann davon ausgegangen werden, dass die jeweiligen Protonen wirklich an dieser Stelle lokalisiert sind.

Der Vergleich der strukturellen Parameter der symmetrischen $[P-O-H-O-P]$ -Baueinheit mit entsprechenden Gruppen aus literaturbekannten analogen Systemen (z.B. Bis(triisopropylphosphanoxid)hydrogen(I)-triiodid^[107] und Methylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-triiodid^[108]) zeigt, dass die O-H-O-Abstände in all diesen Verbindungen nahezu "konstant" zu sein scheinen und sich in einem recht engen Bereich um $d(O\cdots O)$ 240 pm bewegen (z.Vgl. **76a**: O1-H-O3 241.0 pm, $\angle(O1-H-O3)$ 172.38°, O2-H-O4 241.8 pm, $\angle(O2-H-O4)$ 169.23°; [107]: O-H-O 238.4 pm, $\angle(O-H-O)$ 180.0°; [108]: O2-H-O2# 238.0 pm, $\angle(O2-H-O2\#)$ 180.0°, O1-H-O1# 238.8 pm, $\angle(O1-H-O1\#)$ 180.0°).

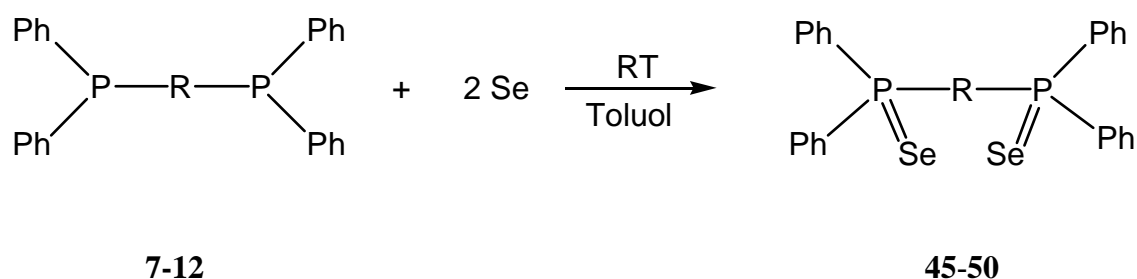
Die P-O-Bindungslängen (P1-O1 152.1(3) pm, P2-O2 152.8(3) pm, P3-O3 152.5(3) pm, P4-O4 152.4(3) pm) sind denen in [107] (P-O 153.0(6) pm) und [108] (P1-O2 151.8(2) und P2-O1 152.1(2) pm) nahezu äquivalent.

Die Wasserstoffbrücken binden die Moleküle in unendliche *zig-zag*-Ketten. Die Triiodid-Anionen werden durch I \cdots I-Wechselwirkungen (I(2) \cdots I(3)#3 379.16(5) pm und I(5) \cdots I(6)#4 375.85(7) pm; #3 $x, -y+1/2, z-1/2$; #4 $x, -y-1/2, z-1/2$) ebenfalls in Ketten gebunden.

2.2.2 Darstellung von zweizähligen Phosphanseleniden

Umsetzungen der Diphosphane **7-12** mit Selenpulver in Toluol bei Raumtemperatur führt zu den Diphosphandiseleniden **45-50** (s. *Schema 2.2.2.1*).

Filtration, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit n-Pentan ergibt einen weißen, mikrokristallinen Feststoff. Dieser war teilweise durch Spuren von rotem Selen leicht rosa gefärbt.



Schema 2.2.2.1 Umsetzungen von Diphosphanen mit Selen; **7, 45**: R = CH₂; **8, 46**: R = (CH₂)₂; **9, 47**: R = C₂H₂(*c*); **10, 48**: R = C₂H₂(*t*); **11, 49**: R = (CH₂)₃; **12, 50**: R = (CH₂)₄.

Tabelle 2.2.2.1 zeigt die ³¹P-NMR- und ⁷⁷Se-NMR-Verschiebungen sowie die ⁿJ(P,Se)- und ⁿJ(P,P)-Kopplungskonstanten der Diphosphandiselenide **45-50**. Die geringe Isotopenhäufigkeit von ⁷⁷Se mit nur 7% (z.Vgl. ³¹P 100%) führt zu AA'X Spinsysteme. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist der AA'-Teil zu sehen. Es enthält acht Linien. Zum Vergleich werden im *Diagramm 2.2.2.1* die *experimentellen* und *berechneten* ³¹P-NMR-Spektren von dppeSe₂ (**46**) dargestellt. Direkt aus dem Spektrum kann nur die ⁿJ(P,P)-Kopplungskonstante entnommen werden. Die ⁿJ(P,Se)-Kopplungskonstante müssen hingegen berechnet werden [109-112].

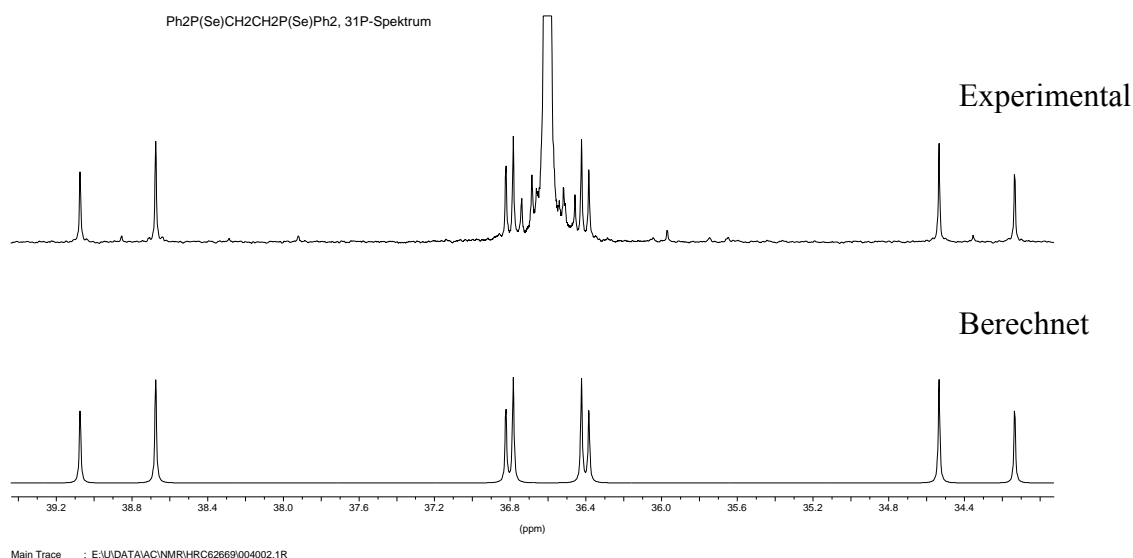


Diagramm 2.2.2.1 ^{31}P -NMR-Spektrum von dppeSe_2 (**46**).

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen und $^1J(\text{P},\text{Se})$ -Kopplungskonstanten der Diphosphandiselenide **45–50** liegen in einem engen Bereich von 13.2 pm bzw. 26.1 Hz. Auch die ^{77}Se -NMR Verschiebungen sind ähnlich bis auf die Verschiebung für **45**. Den größten Unterschied weisen wie erwartet die $^nJ(\text{P},\text{Se})$ - und $^nJ(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten auf, weil die Konstanten von der Kettenlänge zwischen den Phosphoratomen und sterischen Effekten abhängig sind.

Tabelle 2.2.2.1 ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Verschiebungen [ppm], $^nJ(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ und $^nJ(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ [Hz] Kopplungskonstanten der Diphosphandiselenide **45–50** (CD_2Cl_2 , * CD_3Cl).

	$\delta ^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J(\text{P},\text{Se})$ [Hz]	$^nJ(\text{P},\text{Se})$ [Hz]	$^nJ(\text{P},\text{P})$ [Hz]	$\delta ^{77}\text{Se}$ [ppm]
dppmSe_2 (45) ^[109-112]	25.8	744.5	2.5	17.6	-240.4
dppeSe_2 (46) ^[112]	36.6	730.0	0.7	64.8	-353.4
$\text{dpp}^{\text{c}}\text{eSe}_2$ (47) ^[109]	23.4*	744.6*	0.4	20.1*	-363.4*
$\text{dpp}^{\text{t}}\text{eSe}_2$ (48) ^[109]	29.2*	754.9*	0.5	59.9	-387.3*
dpppSe_2 (49) ^[110]	33.6*	729.7*	-	1.1*	-346.1*
dppbSe_2 (50) ^[110]	34.4*	728.8*	-	1.6*	-348.0*

Die Strukturen von dppmSe₂ (**45**)^[113a,b], dppeSe₂ (**46**)^[114] und dppbSe₂ (**50**)^[115] wurden schon gemessen. Von dpp^ceSe₂ (**47**) und dpp^teSe₂ (**48**) konnten Kristalle erhalten werden, wobei hiermit erstmals die Strukturdaten für **47** und **48** zugänglich waren.

Röntgenstrukturanalyse von *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylen-diselenid (**47**)

Verbindung **47** kristallisiert in der Raumgruppe P2₁2₁2₁ des orthorhombischen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **47** (s. *Abbildung 2.2.2.1*).

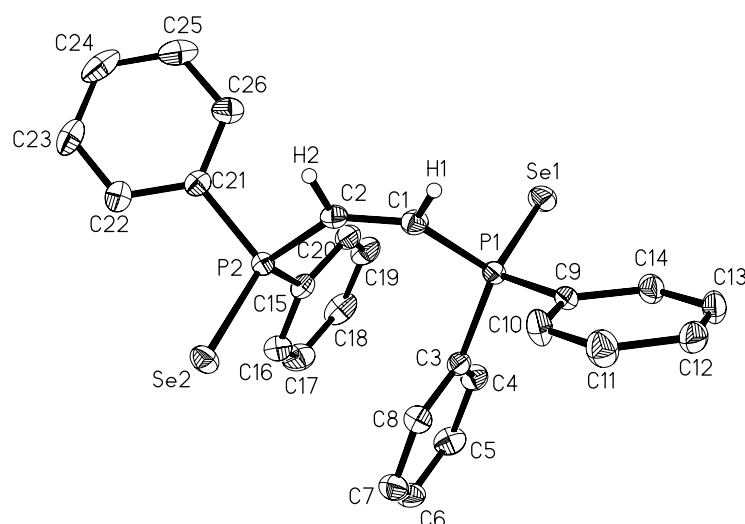


Abbildung 2.2.2.1 Kristallstruktur von **47**.

Die Phosphoratome weisen eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre auf, wobei der kleinste Winkel an den Phosphoratomen zwischen der Brücke und einer Phenyl-Gruppe zu finden ist ($\angle(\text{C1-P1-C9})\ 100.36(8)^\circ$ bzw. $\angle(\text{C2-P2-C21})\ 101.18(8)^\circ$). Die anderen Winkel liegen zwischen $106.74(8)^\circ$ und $115.15(6)^\circ$ für P1 bzw. $103.59(8)^\circ$ und $116.28(6)^\circ$ für P2. Vergleicht man diese Strukturdaten mit den Werten der schon bekannten Diphosphandiselenide, so fällt auf, dass auch dort die entsprechenden Parameter analoge Größen aufweisen (z.Vgl. [113a]: $\Sigma\angle\text{P}(102.6(5)\text{--}115.9(4)^\circ)$, [113b]: $\Sigma\angle\text{P}(104.18(19)\text{--}113.06(6)^\circ)$, [114]: $\Sigma\angle\text{P}(105.4(4)\text{--}113.4(2)^\circ)$, [115]: $\Sigma\angle\text{P}(104.26(5)\text{--}113.56(4)^\circ)$).

Die P-Se-Bindungslängen sind mit Werten von 210.66(5) pm (Se1-P1) und 210.50(5) pm (Se2-P2) fast so lang wie die P-Se-Bindungsabstände ähnlicher Produkte (z.Vgl. [113a]: P1-Se1 210.3(3), P2-Se2 209.7(4) pm; [113b]: P-Se 210.29(12) pm; [114]: P1-Se1

209.4(2), P2-Se2 209.4(2), P3-Se3 209.9(2) pm; [115]: Se-P 210.38(3) pm). Es gibt keinen markanten Einfluss der verschiedenen P-P-Brücken auf die P-Se-Bindungslängen.

Die Konformation der Diphosphandiselenide weist viele Variationen auf. Der Se-P...P-Se Torsionswinkel beträgt in dpp^eSe_2 168.04° , während in dppmSe_2 (erste Modifikation) ^[113a], dppmSe_2 (zweite Modifikation) ^[113b] und dppbSe_2 , Werte von $95.64(5)^\circ$, $148.12(7)^\circ$ bzw. 180.0° besitzt.

Röntgenstrukturanalyse von *trans*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylen-diselenid (**48**)

Verbindung **48** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 des triclinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem ganzen, einem halben Molekül **48** und einem drittel Dichlormethan Molekül. Die halben Moleküle werden durch den Symmetrieoperator $[-x+2, -y+2, -z+2]$ (Inversionszentrum) vervollständigt (s. *Abbildung 2.2.2.2*). Der Mittelpunkt der C(1')-C(1')#1-Bindung befindet sich auf $[0,0,0]$.

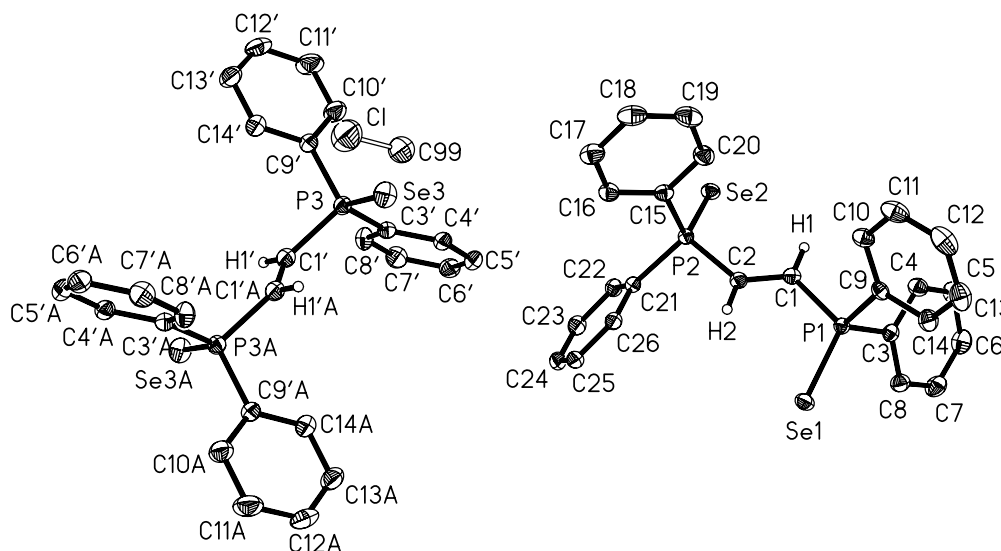


Abbildung 2.2.2.2 Kristallstruktur von **48** (ohne CH_2Cl_2).

Bei **48** sind die Winkel an den Phosphoratomen mit $103.42(7)^\circ$ bis $115.07(5)^\circ$ annähernd gleich wie bei **47** (s.o.). Auch bei den P-Se-Bindungslängen werden keine große Unterschiede beobachtet (Se1-P1 210.80(4) pm, Se2-P2 210.66(4) pm, Se3-P3 209.71(5)

pm). Der Se1-P1...P2-Se2 Torsionswinkel ist in dpp^teSe_2 (-146.45°) (Se3-P3...P3A-Se3A ist 180.00 groß weil die P3A und Se3A sind durch den Symmetry generiert) ca. 22° kleiner als in dpp^ceSe_2 (168.04°).

2.2.3 Halogenierung von zweizähligen Phosphanseleniden

In Kapitel 1.1 wurde bereits gezeigt, dass Phosphanselenide in der Lage sind, als Donor gegenüber Dihalogenmolekülen aufzutreten. Die Umsetzung von Verbindungen des Typs $R_3P=Se$ ($R = \text{Alkyl, Aryl, Dialkylamino}$) mit Dihalogenen ($X = I, Br, Cl$) führt zu 1:1-Addukten der Zusammensetzung R_3PSeX_2 , wobei sowohl *molekulare* als auch *ionische* Strukturtypen im Festkörper nachgewiesen werden konnten (s. *Schema 1.1.4*). Ein spezieller Fall ist der von Iodophosphaneseleniden $RR'P(=Se)I$, die als bifunktionale *Donor-Akzeptor* Moleküle fungieren (Selen Donor, Iod Akzeptor) ^[30].

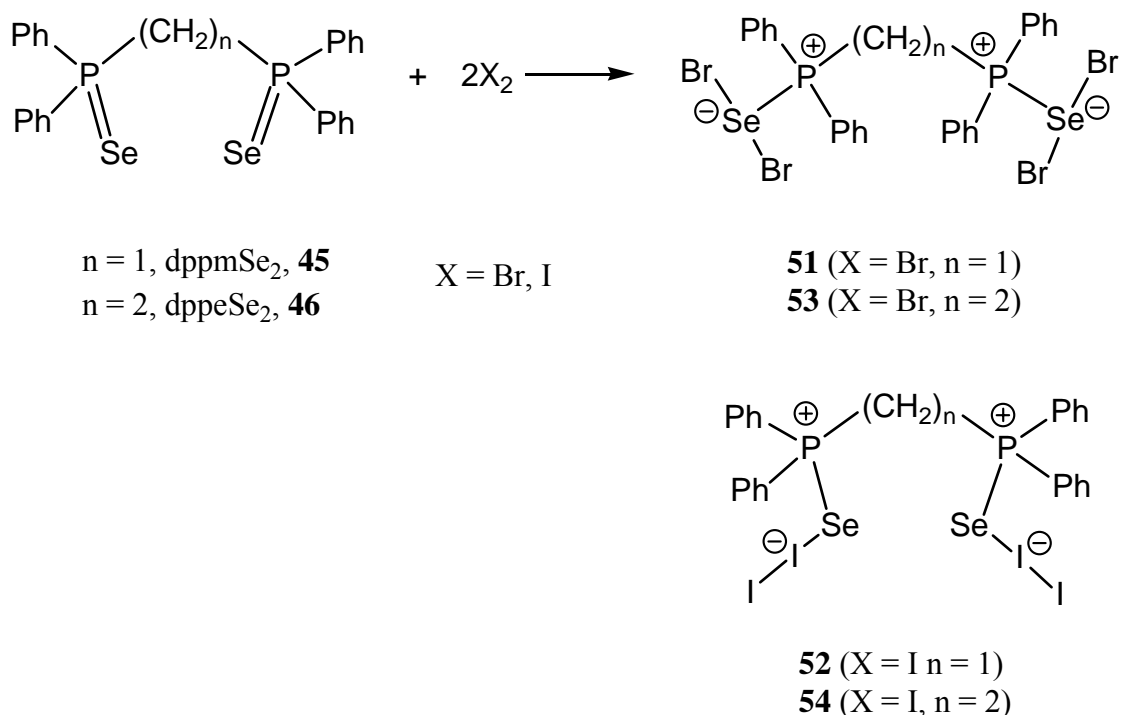
Trialkylphosphanselenidhalogenide (R_3PSeX_2 , $X = I$ ^[13,33], Br ^[35]) weisen in Festkörperstrukturen intermolekulare *Donor-Akzeptor*-Wechselwirkungen auf, die zur Bildung komplexer dreidimensionaler Netzwerke führen.

Eine Herausforderung für die Erschaffung komplexerer supramolekulare Netzwerke wäre die Nutzung von bifunktionalen Diphosphandiseleniden als Donoren in Reaktionen mit Halogenen. Im Falle vom *bifunktionalen* Selenocarbonyl-Ligand 1,2-Bis(3-methyl-4-imidazolin-2-selone)ethan wurde gezeigt, dass eine oxidative Addition von Br_2 ^[38] und IBr ^[39] an Selenatomen zu weich-weich- und Wasserstoff-Bindungen führen können.

2.2.3.1 Umsetzung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid und Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid mit Brom und Iod

Die Reaktionen von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**45**) und Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid (**46**) mit zwei Äquivalenten Br_2 bzw. I_2 führt nach *Schema 2.2.3.1* bei RT in Methylenchlorid zur Fällung gelber Feststoffe, $dppmSe_2Br_4$ (**51**) und $dppeSe_2Br_4$ (**53**), bzw. roten Feststoffen, $dppmSe_2I_4$ (**52**) und $dppeSe_2I_4$ (**54**) (s. *Schema 2.2.3.1*).

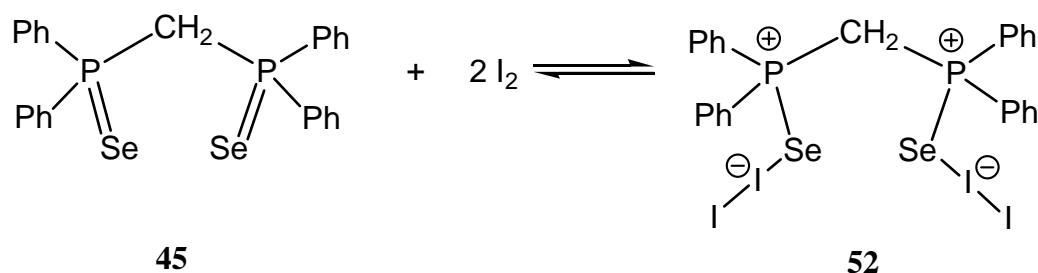
Die Verbindungen **51-54** sind unlöslich in polaren Lösungsmitteln. Der Versuch, 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, ^{77}Se -NMR-Spektren aufzunehmen, ist daher gescheitert. Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden. In diesem Fall ist die Raman-Spektroskopie die einzige Möglichkeit, Informationen über die Struktur von $PSeX_2$ -Funktionen zu erhalten.



Schema 2.2.3.1 „1:2 Reaktionen“ von dppmSe_2 und dppeSe_2 mit Br_2 und I_2 .

Die Umsetzung von dppmSe_2 (**45**) und dppeSe_2 (**46**) mit einem Äquivalent Br_2 führt zur Fällung von **51** und **53**. Das zeigt, dass kein 1:1 Produkt entstehen kann. Gleiches wird auch bei der Reaktion von dppeSe_2 mit einem Äquivalent I_2 beobachtet.

Im Gegensatz dazu wird bei der Zugabe von I_2 zu einer Lösung von dppmSe_2 in CH_2Cl_2 keine sofortige Fällung bemerkt. Auch bei der 1:1 Mischung bleibt das Produkt löslich. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der 1:1 Mischung weist ein Signal bei tieferem Feld im Vergleich mit **45** (z.Vgl. **45**: $\delta = 23.9$ ppm, 1:1 Mischung: $\delta = 25.2$ ppm) auf. Die P,Se-Kopplungskonstante ist ca. 80 Hz kleiner als in **45**. Aufgrund des Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum kann eine symmetrische Bindungsweise von dppmSe_2 mit Iod auftreten, oder, anderenfalls, ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem koordinierten Ligand und freiem dppmSe_2 (s. *Schema 2.2.3.1*). Bei der Zugabe von Pentan zur 1:1 Mischung fällt das 2:1 Produkt aus. Die 2:1 Mischung ist in CH_2Cl_2 schwer löslich und das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, nach langer Messung (ca. 3000 Pulse), ein schlecht aufgelöstes Spektrum, in dem nur ein Signal bei $\delta = 29.5$ ppm zu erkennen war.



Schema 2.2.3.1 Gleichgewicht zwischen **45** und **52**.

Um ein besseres Verständnis vom Verlauf der Reaktion zu bekommen, wurde eine titrationsähnliche Umsetzung des Diphosphanselenids **45** mit I_2 durchgeführt. Bei der Verfolgung der Reaktion mittels ^{77}Se -NMR war festzustellen, dass mit steigendem Iodgehalt eine allmähliche Wanderung des ^{77}Se -NMR-Dubletts zu tieferem Feld beobachtet werden konnte (s. *Diagramm 2.2.3.1*, *Tabelle 2.2.3.1*).

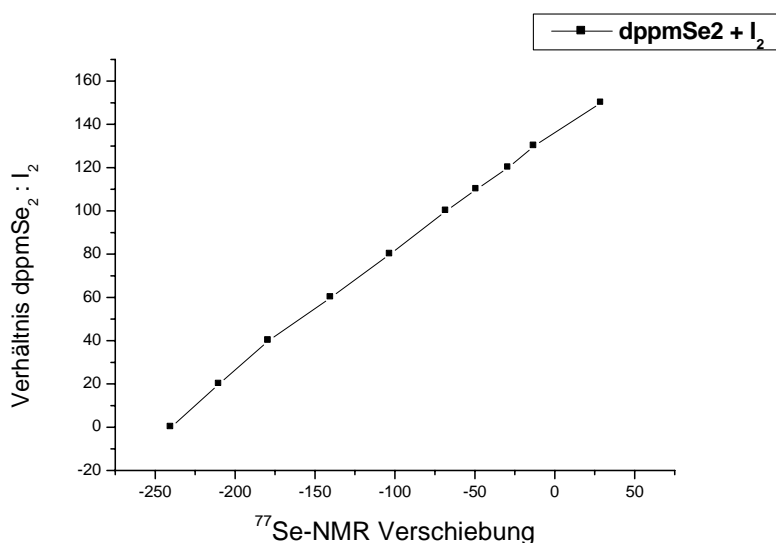


Diagramm 2.2.3.1 ^{77}Se -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umsetzung von dppmSe₂ mit bis zu 2 Äq. I_2 .

Die Se,P-Kopplungskonstanten sanken mit steigendem Iodgehalt. Es besteht aber keine Regelmäßigkeit. Das kann dadurch erklärt werden, dass bei der Zugabe von schon 20% I_2 eine Verbreiterung des Dubletts zu beobachtet war. Die Verbreiterung der Dubletts weist auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem koordinierten Liganden und freiem dppmSe₂ hin. Bis zu einem Iodgehalt von 150% konnten relativ gute ^{77}Se -NMR-Spektren

aufgenommen werden. Bei 200% ist das 1:2 Produkt ($\text{dppmSe}_2/\text{I}_2$) zu schwer löslich, so dass das ^{77}Se -NMR-Spektrum keine Signale mehr hervorbringt.

Tabelle 2.2.3.1 Titrationsähnliche Umsetzung von dppmSe_2 mit Iod (CDCl_3).

X% I_2	$\delta ^{77}\text{Se}$ [ppm]	$^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ [Hz]
0%	-240 (d,sa)	745
20%	-210 (d,br)	740
40%	-179 (d,br)	729
60%	-140 (d,br)	724
80%	-103 (d,br)	676
100%	-68 (d,br)	587
110%	-49 (d,br)	645
120%	-29 (d,br)	723
130%	-13 (d,br)	638
150%	29 (d,br)	635
200%	-	-

Das FT-Raman Spektrum von **51** weist zwei Peaks bei 144 und 195 cm^{-1} auf, die für die asymmetrische Br-Se-Br Einheit charakteristisch sind ^[19,35,38,116]. Das Signal bei 144 cm^{-1} ist stark und entspricht der symmetrischen Schwingung, während das bei 195 cm^{-1} (klein) von der asymmetrischen Schwingung hervorgerufen wird. Das FT-Raman Spektrum von **53** ist ähnlich zu dem von **51** und zeigt zwei Peaks bei 157 und 191 cm^{-1} .

Für $\text{dppmSe}_2\text{I}_4$ (**52**) und $\text{dppeSe}_2\text{I}_4$ (**54**) wurden unterschiedliche FT-Raman Spektren beobachtet (s. *Abbildung 2.2.3.1*). Das Spektrum von **52** zeigt einen starken Peak bei 116 cm^{-1} und einen kleineren bei 145 cm^{-1} . Das entspricht einer asymmetrischen I-Se-I Einheit ^[18]. Es ist bekannt, dass die SeI_2 -charge-transfer-Strukturen im FT-Raman Spektrum zwei starke Banden bei ca. 150 cm^{-1} und 130 cm^{-1} für die asymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingungen der Se-I-I Gruppe hervorrufen ^[18,117,118]. Die zwei starken Peaks von **54** bei 145 cm^{-1} und 152 cm^{-1} deuten also auf eine Se-I-I Einheit hin.

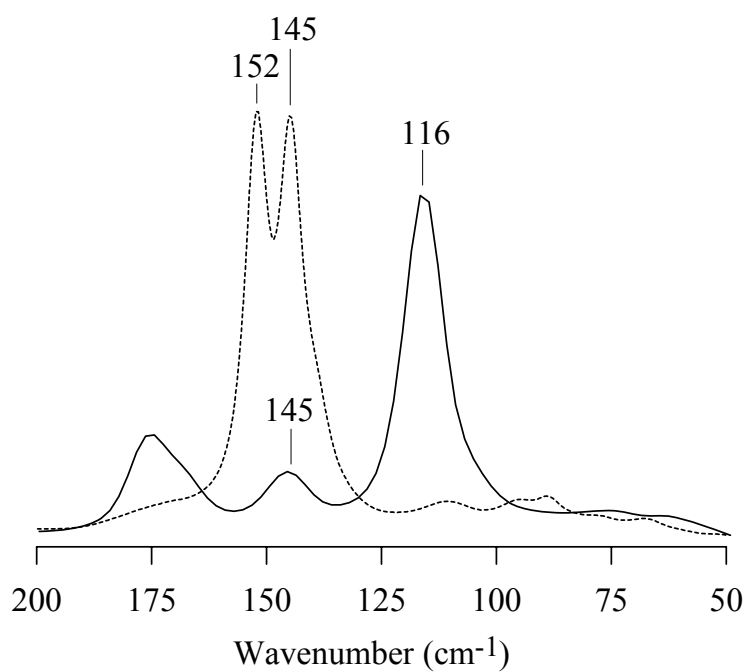
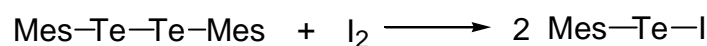


Abbildung 2.2.3.1 FT-Raman Spektren von **52** (kompakte Linie) und **54** (gepunktete Linie).

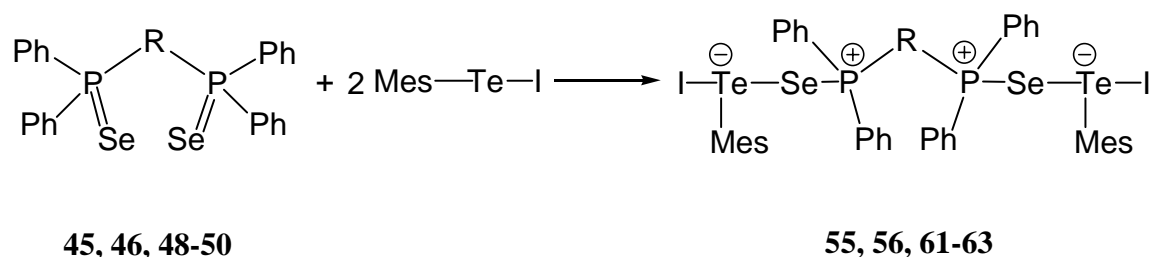
2.2.4 Aryltelluriodid-Komplexe mit zweizähligen Phosphanseleniden

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Umsetzungen von Diphosphan-diseleniden mit Br₂ und I₂ zu schwer löslichen Komplexen führen. Wie schon im *Kapitel 2.1.2* erwähnt wurde, ist eine Möglichkeit, die Löslichkeit zu verbessern, die Umsetzung mit Aryltelluriodiden anstatt Halogene. Ein anderer Vorteil ist die Präsenz des ¹²⁵Te-Kerns als neuer NMR-Sonde.

Diphosphan-diselenid-aryltelluriode werden, nach *Schema 2.2.4.1*, in zwei Stufen hergestellt ^[119]. Zuerst wird das Mesityltelluriodid gebildet. In der zweiten Stufe führt die Reaktion zwischen Diphosphan-diseleniden und **79** zu den entsprechenden Diphosphan-diselenid-Aryltellurioden.



79



Schema 2.2.4.1 Darstellung von Diphosphan-diselenid-Aryltelluriodid-Komplexen: **45**, **55**: R = CH₂; **46**, **56**: R = (CH₂)₂; **48**, **61**: R = C₂H₂(*t*); **49**, **62**: R = (CH₂)₃; **50**, **63**: R = (CH₂)₄.

2.2.4.1 Die 1:2 und 1:1 Umsetzungen von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid und Bis(diphenylphosphino)-ethan-diselenid mit Mesityltelluriodid

In den ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe **55** und **56** sind die AA'-Teile der AA'X Spinsysteme zu sehen. Die schlechte Qualität des Spektrums von **55** offenbarte nicht alle acht Linien des AA'-Teils. Deswegen konnte keine ³J(P,Se) bestimmt werden. Der 1:2 Komplex **55** weist im ³¹P-NMR-Spektrum eine Verschiebung bei δ = 24.1 ppm auf und ist mit ca. 2 ppm im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial (z.Vgl. **45**: δ = 25.8 ppm) hochfeldverschoben. Der zugehörige P,Se-Kopplungswert von ¹J(P,Se) = 717.7 Hz unterscheidet sich um ca. 27 Hz von dem für **45** (z.Vgl. **45**: ¹J(P,Se) = 744.5 Hz). Diese

Differenz ist kleiner als bei Monophosphanselenid-aryltelluriodiden (z.Vgl. **21/1**: $\Delta = 61$ Hz). Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, dass es beim $\text{dppmSe}_2[\text{Te}(\text{Mes})\text{I}]_2$ (**55**) aufgrund des geringen Angriffsraums am Selen nur zu schwachen Se-Te-Bindungen und zu impliziert stärkeren P-Se-Bindungen kommt. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum wird der X-Teil beobachtet. Im Vergleich zu **45** ist das Signal ca. 80 ppm tieffeldverschoben (s. *Tabelle 2.2.4.1*). Die Signale sind im ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektrum breit, was auf Austauschphänomenen hinweist.

Auch beim 1:2 Komplex **56** wird im ^{31}P -NMR-Spektrum eine um nur 18.4 Hz kleinere P,Se-Kopplungskonstante im Vergleich zu **46** beobachtet (z.Vgl. **46**: $^1J(\text{P},\text{Se}) = 730.0$ Hz). Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt ein breites Dublett bei $\delta = -281$ ppm und ist gegenüber **46** ca. 70 ppm zum tieffeldverschoben (s. *Tabelle 2.2.4.1*).

Die ^{125}Te -NMR-Spektren von **55** und **56** zeigen jeweils ein breites Signal bei $\delta = 796$ ppm bzw. $\delta = 798$ ppm (z.Vgl. MesTeI (**79**): $\delta = 867$ ppm).

Die 1:1 Ansätze von **45** und **46** mit MesTeI zeigen wie erwartet im ^{31}P -NMR-Spektrum P,Se-Kopplungskonstanten zwischen denen von **45**, **46** und **55**, **56** (s. *Tabelle 2.2.4.1*). Im ^{77}Se -NMR weist nur Komplex **59** ein breites Dublett bei ca. $\delta = -170$ ppm auf. Die Se,P-Kopplungskonstante konnte aufgrund der Signalbreite nicht entnommen werden. Die ^{125}Te -NMR-Signale für **59** und **60** sind mit 69 und 184 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu **55** und **56**. Wegen der Signalbreite konnte auch hier keine Te,P-Kopplung bestimmt werden.

Tabelle 2.2.4.1 ^{31}P -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Daten der Liganden **45**, **46**, des Akzeptor **59** und der Komplexe **55-57**, **59**, **60** (CD_2Cl_2 ; * CDCl_3).

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J(\text{P,Se})$ [Hz]	$^nJ(\text{P,Se})$ [Hz]	$\delta^{77}\text{Se}$ [ppm]	$\delta^{125}\text{Te}$ [ppm]	$^nJ(\text{P,P})$ [Hz]
dppmSe ₂ (45)	25.8	744.5	2.5	-240	-	17.6
dppmSe ₂ [Te(I)Mes] ₂ (55)	24.1	717.7	-	-161	796	12.4
dppmSe ₂ TeI ₂ (57)	23.5	677.2	-	-93*	-	8.9
dppeSe ₂ (46)	36.6	730.0	0.7	-353	-	64.8
dppeSe ₂ [Te(I)Mes] ₂ (56)	35.8	711.6	12.2	-281	798	63.7
MesTeI (79)					867	
dppmSe ₂ [Te(I)Mes] (59)*	24.2	727.5	-	-170	727	-
dppeSe ₂ [Te(I)Mes] (60)*	35.6	720.8	-	-	614	-

55 und **56** zeigen ähnliche FT-Raman Spektren mit jeweils einem starken Peak bei 126/129 cm^{-1} , der von einer kleineren Schulter bei 142/146 cm^{-1} begleitet wird (s. *Abbildung 2.2.4.1*, FT-Raman Spektrum für **55**).

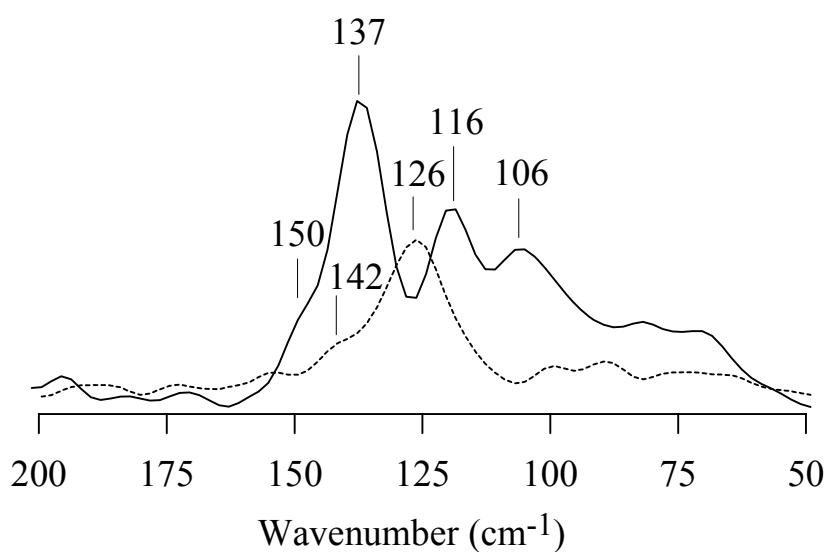


Abbildung 2.2.4.1 FT-Raman Spektren von **55** (gepunktete Linie) und **57** (kompakte Linie).

Für die Komplexe **55** und **56** kann man daher ähnliche strukturelle Eigenschaften annehmen. In der Literatur [120] gibt es keine Daten in Bezug auf die FT-Raman Spektren der Se-Te-I Systeme. Die zwei Peaks der Komplexe **55** und **56** können den symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen des Se-Te-I Systems zugeordnet werden.

Eine wichtige Beobachtung ist, dass die FT-Raman Peaks von **55** und **56** ähnliche Frequenz haben wie die „charge-transfer“-Strukturen mit Se-I-I-Einheiten. Das zeigt, dass die Se-Te-I und Se-I-I Systeme das gleiche schwingungsspektroskopische Verhalten aufweisen.

Röntgenstrukturanalyse von Bis(diphenylphosphino)ethandiselenid-bis(mesityltelluriodid) (56)

Verbindung **56** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ des monoklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **56** (s. *Abbildung 2.2.4.2.a*). Die Schweratom Lagen entsprechen die lokale inversion Symmetry (rmsd=6.6 pm) (Pseudosymmetrie) ^[119].

Die Struktur von **56** ist die erste Struktur eines zweizähligen Phosphanselenids mit einem Aryltellurhalogenid. dppeSe₂ fungiert als überbrückender Ligand zwischen zwei elektrophilen Te(I)Mes-Resten. Der Se1-P1-P1'-Se1' Torsionswinkel beträgt 179.65°. Die Te(I)Mes Reste sind *trans* orientiert. Im Komplex **56** sind die Se-Te-I-Einheiten nahezu linear mit hypervalenten 10-Te-3 Atomen ^[56,60,61] (<Se1-Te1-I1 172.964(13)°, <C14-Te1-Se1 91.51(10)°, C14-Te1-I1 89.85(9)°, I1'-Te1'-Se1' 172.549(11)°, C14'-Te1'-I1' 88.95(9)°, C14'-Te1'-Se1' 89.96(9)°).

DppeSe₂[Te(I)Mes]₂ (**56**) besitzt am Phosphor durch die Phenylgruppen und Ethylen-Brücke die schwächsten Donorsubstituenten im Vergleich mit den in *Tabelle 2.1.2.3* dargestellten Phosphanselenid-aryltellurhalogeniden. Als Folge sind die Se-Te-Bindungsabstände länger (Te1-Se1 287.75(4) und Te1'-Se1' 288.74(4) pm) (s. auch *Tabelle 2.1.2.3*). Aufgrund der *trans*-Regel folgen stärkere Te-I-Bindungen (Te1-I1 289.61(4) und Te1'-I1' 288.69(3) pm) ^[56].

Wie erwartet, sind die P-Se-Bindungsabstände die kürzesten von allen in *Tabelle 2.1.2.3* aufgeführten Verbindungen (Se1-P1 215.13(9) und Se1'-P1' 215.08(9) pm). Sie sind nur ca. 6 pm länger als die P-Se-Doppelbindung (z.Vgl. [114]: P-Se 209.4(2) pm).

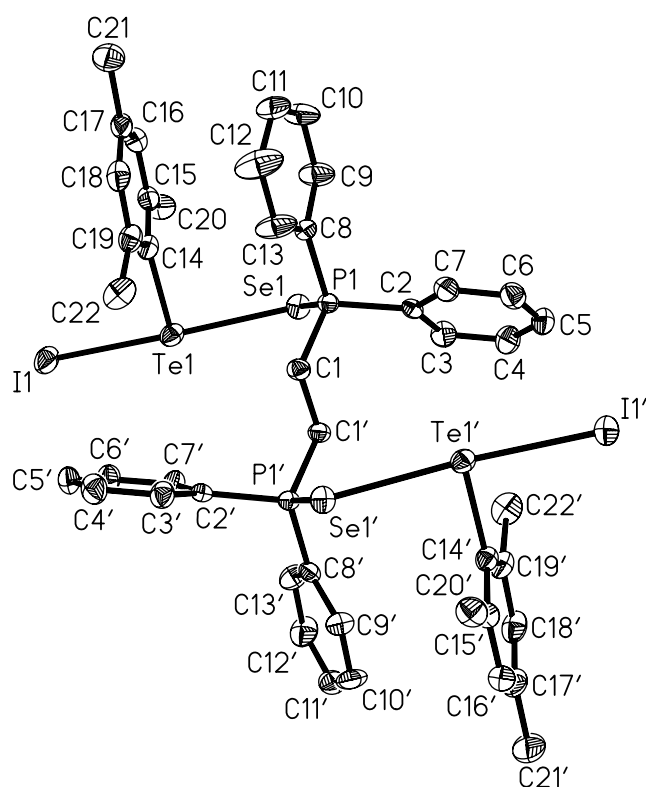


Abbildung 2.2.4.2.a Kristallstruktur von **56**.

Die *trans*-Orientierung der Se-Te-I-Einheiten führt zu intermolekularen Wechselwirkungen, die die Moleküle zu parallelen *zig-zag*-Ketten verbinden (s. *Abbildung 2.2.4.3*). Die I-Te-Kontakte befinden sich im Bereich der van der Waals Radien ($\text{I1} \cdots \text{Te1}'$ 400.35(4) pm), während die Te-Te und Se-I-Kontakte etwas länger als diese sind ($\text{Te1} \cdots \text{Te1}'$ 415.83(3), $\text{Se1} \cdots \text{I1}'$ 404.32(5) und $\text{Se1}' \cdots \text{I1}$ 414.30(5) pm).

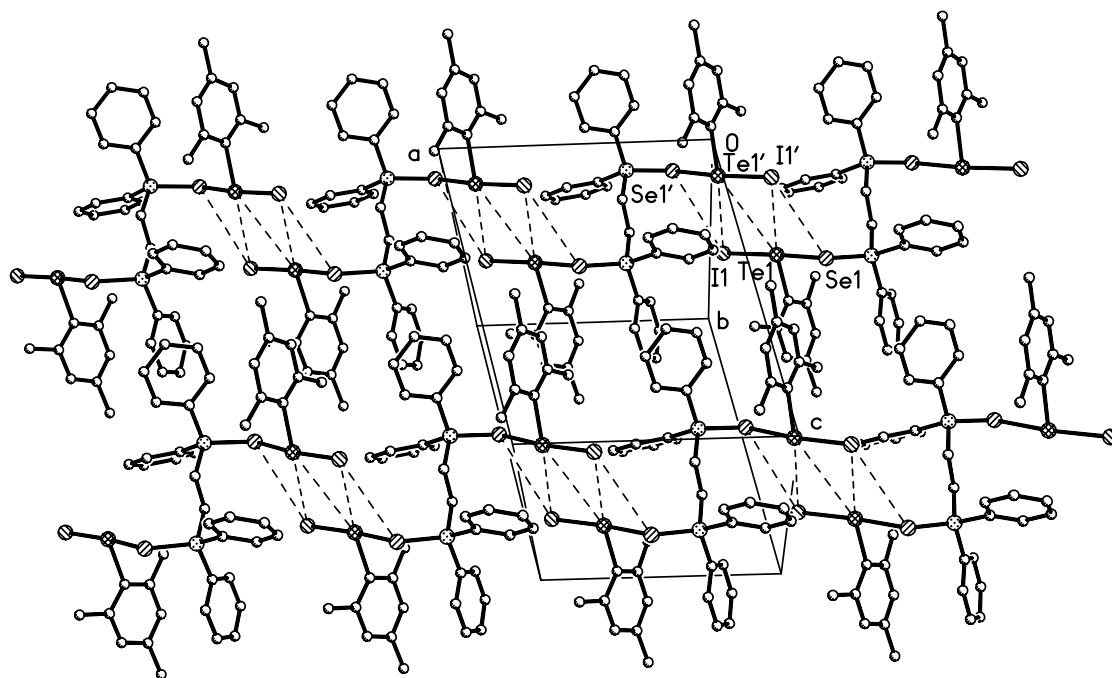


Abbildung 2.2.4.3 Sekundäre Te...Te, Te...I und Se...I-Wechselwirkungen in der Packungsbild von **56**.

Aus der Reaktionslösung der 1:2 Reaktion zwischen Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid mit Mesityltellurioidid konnten neben den Kristallen von **56** auch Kristalle von $[\text{OP}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2\text{POH}]^+ \frac{1}{2} [\text{TeI}_4]^{2-}$ (**66**) röntgenographisch charakterisiert werden.

*Röntgenstrukturanalyse von Bis[ethylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)]-tellurtetraiodid(II) (**66**)*

Verbindung **66** kristallisiert in der Raumgruppe $Pbcn$ des orthorhombischen Kristallsystems mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Ethylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-Kation, einem halben Tellurtetraiodid(II)-Anion und zwei CH_2Cl_2 -Molekülen (je über Inversionszentrum ungeordnet) (s. *Abbildung 2.2.4.4*). Das Telluratome befindet sich auf den Inversionszentren $[0, 0, 0]$, $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, $[0, 0, \frac{1}{2}]$ und $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$. Das TeI_4^{2-} Anion kommt in der asymmetrischen Einheit nur zur Hälfte vor, die zweite Hälfte wird durch den Symmetrieoperator $[-x+1, -y+1, -z+1]$ generiert.

Die P-O Gruppen sind *cis* orientiert ($\text{O1-P1}\cdots\text{P2-O2}$ $\angle = 10.05^\circ$). Das weist auf eine intramolekulare $\text{O1-H1}\cdots\text{O2}$ Wasserstoffbrücke ($d(\text{H1}\cdots\text{O2})$ 166.5 pm, $\angle\text{O1-H1-O2}$

165.21°) hin. Der H1...O2 Kontakt führt zu fast gleichen P-O-Bindungsabständen im Komplex **66** (P1-O1 152.90(18) pm, P2-O2 153.0(2) pm). Die P-O-Bindungen sind in **66** ca. 4.6 pm länger als in „freiem“ Ethylen-bis(diphenylphosphanoxid) (z.Vgl. [121] \emptyset (P-O) = 148.4 pm). Strukturell ähnelt **66** stark Methylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-triiodid^[34,108], wobei durch die Tatsache, dass in Methylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-triiodid zwei Phosphonoxideinheiten (P1-O2 und P2-O1) für Wasserstoffbrückenkontakte zu Verfügung stehen, keine in sich abgeschlossene kationische $[(R_3PO)_2H^+]$ gebildet werden, sondern helikale, polymere Kationenketten der Form $[dppmO_2H^+]_x$ etabliert werden.

Die Te-I-Bindungsabstände des quadratisch planaren TeI_4^{2-} Anions (Te1-I1 295.950(19) pm, Te1-I2 295.798(19) pm) sind etwas kürzer im Vergleich zu denen von [122] (Te-I 298.5(2) pm).

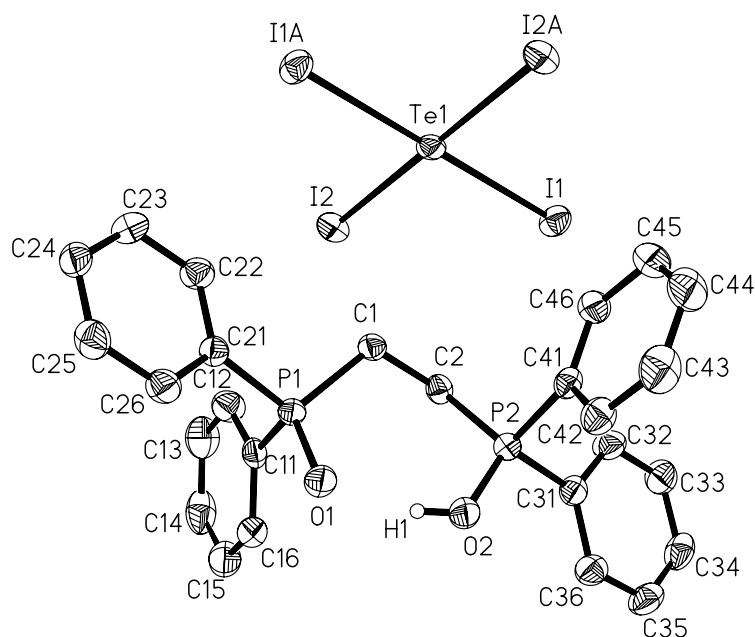


Abbildung 2.2.4.4 Ein Ionenpaar in der Struktur von **66**.

Das Packungsbild des TeI_4^{2-} Anions wird von intermolekulare H...I(Te) Wechselwirkungen bestimmt (H...I 302-335 pm; H...Te 322 pm) (s. *Abbildung 2.2.4.5*; s. *Tabelle 5.3.41*).

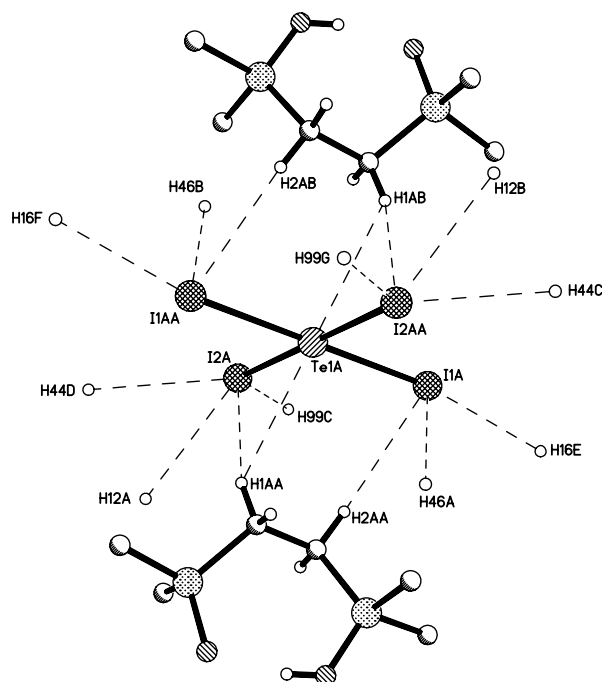
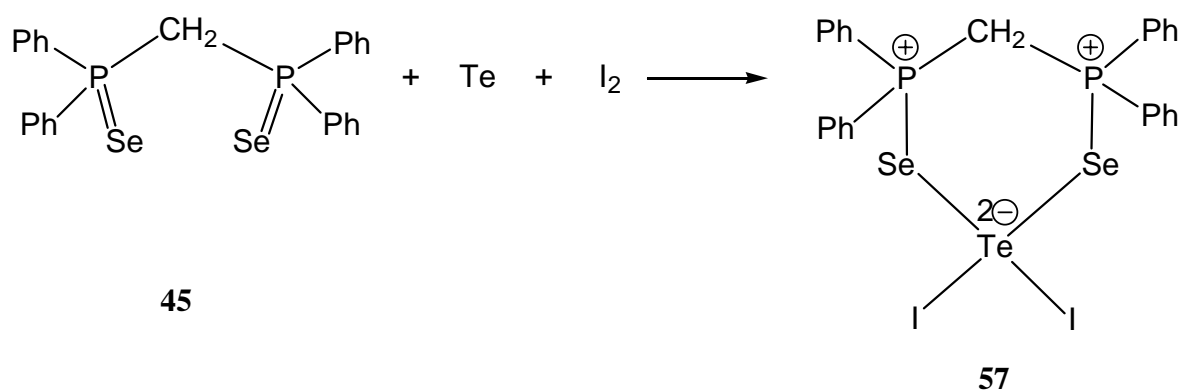


Abbildung 2.2.4.5 Sekundäre H···I und H···Te-Wechselwirkungen in der Struktur von **66**.

Röntgenstrukturanalyse von Bis(diphenylphosphino)methandiselenid-tellurdiiodid-Komplex (57)

Bei der 1:2 Reaktion zwischen Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid mit Mesityltelluriodid sind kristalline rote Prismen entstanden, die sich nach der Röntgenstrukturanalyse als $\text{dppmSe}_2\text{TeI}_2$ (**57**) erwiesen. Zur Entstehung von **57** wird Te-C-Bindung gespalten (Verlust der Mesityl-Gruppe), wobei der Mechanismus noch unklar ist. In der Literatur ist dies allerdings beschrieben, dass die thermische Zersetzung der Aryltellurhalogenide zur Te-C Bindungsabspaltung führen kann^[61]. Die Disproportionierung von Mesityltelluriodide zu Mes(I)Te(TeMes)_2 , MesTeI_3 und elementarem Tellur ist auch beschrieben worden^[66]. Die versuchte Kristallisation des 1:1 Komplexes führt in kleiner Ausbeute auch zu $\text{dppmSe}_2\text{TeI}_2$ (**57**). Komplex **57** kann direkt aus der Reaktion zwischen Bis(diphenylphosphino)methandiselenid, Tellur und Iod dargestellt werden (s. *Schema 2.2.4.2*).



Schema 2.2.4.2 Darstellung von **57**.

Verbindung **57** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **57** (s. *Abbildung 2.2.4.6*).

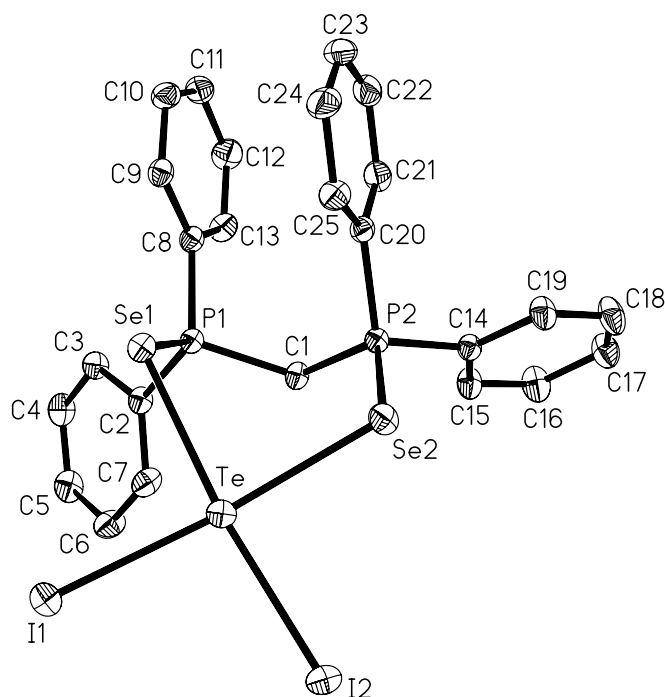


Abbildung 2.2.4.6 Kristallstruktur von **57**.

Der Chelatkomplex $\text{dppmSe}_2\text{TeI}_2$ (**57**) enthält eine *cis*- Se_2TeI_2 -Gruppe (12-Te-4), die eine verzerrt quadratisch planare Anordnung aufweist ($\angle \text{Se1-Te-I2 } 172.002(10)^\circ$, $\angle \text{Se2-Te-I1 } 171.378(11)^\circ$). Das Tellur ist Teil eines sechsatomigen Heterozyklus mit zwei

verschiedenen P-Se-Te-Winkeln ($\angle \text{P1-Se1-Te1 } 95.34(2)^\circ$, $\angle \text{P2-Se2-Te2 } 102.86(2)^\circ$). Eine gleiche Verzerrung wurde auch für die Chelatkomplexe $\text{dppmS}_2\text{TeCl}_4$ ^[123], $\text{dppmSe}_2\text{HgI}_2$ ^[124], $\text{dppmSe}_2\text{HgBr}_2$ ^[124] und $\text{dppmSe}_2\text{ZnBr}_2$ ^[125] beobachtet. Die Verzerrung der Koordination am Tellur kann dadurch erklärt werden, dass die Liganden dppmE_2 ($\text{E} = \text{O, S, Se}$) ^[113a, 126-129] versuchen, intramolekulare Abstoßungen mit den P(=E)Ph_2 Gruppen zu vermeiden. In diesem Zusammenhang beträgt der Torsionswinkel $\text{Se1-P1}\cdots\text{P2-Se2 } 31.91^\circ$, während der Se1-Te-Se2 Winkel kleiner als 90° ist ($86.530(13)^\circ$). Der gegenüberstehende I1-Te-I2 Winkel wird auf $95.863(12)^\circ$ aufgeweitet.

Die Se-Te-Bindungslängen sind in **57** kürzer als in **55**, weil das Tellurdiiodid ein besserer Akzeptor als Mesityltelluriodid ist (**57**: $\text{Te-Se1 } 284.10(5) \text{ pm}$, $\text{Te-Se2 } 283.00(4) \text{ pm}$; z.Vgl. **55**: $\text{Te1-Se1 } 287.75(4) \text{ pm}$, $\text{Te1'-Se1' } 288.74(4) \text{ pm}$). In **57** sind die Te-I-Bindungsabstände ($\text{Te-I1 } 290.68(4)$ und $\text{Te-I2 } 291.42(4) \text{ pm}$) etwas länger als in **55**, aber kürzer als im quadratisch planaren TeI_4^{2-} Anion (z.Vgl. [122]: $\text{Te-I } 298.5(2) \text{ pm}$). In der Literatur sind zwei Beispiele mit quadratisch planaren *cis*- E_2TeI_2 -Einheiten beschrieben ($\text{E} = \text{Se, S}$), bei denen die Te-I-Bindungen deutlich länger als in **57** sind ([130]: bis($(\mu_2\text{-iodo})$)-bis(ethylselenoharnstoff-Se)-tellurdi-iodid, $\text{Te-I } 325.1(1) \text{ pm}$; [131]: *cis*-di-iodo-bis(thioharnstoff-S)-tellur, $\text{Te-I } 316.2(1) \text{ pm}$).

Im Packungsbild sind intramolekulare Se-Se und Se-I weich-weich-Wechselwirkungen zu beobachten. Mit einer Länge von $345.42(7) \text{ pm}$ ist der Se-Se-Kontakt kürzer als die Summe der van der Waals Radien, während der Se-I-Kontakt ($414.98(6) \text{ pm}$) an der Grenze der Summe der van der Waals Radien liegt (s. *Abbildung 2.2.4.7*).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt **57** ein Singulett bei $\delta = 23.5 \text{ ppm}$ mit einer P,Se-Kopplungskonstante von 677 Hz . Die Kopplungskonstante weist einen Unterschied von 30 Hz im Vergleich zu **55** auf (s. *Tabelle 2.2.4.1*). Sehr deutlich unterscheidet sich das ^{77}Se -NMR-Signal von **57** von den von **55** (s. *Tabelle 2.2.4.1*). Wegen der Breite des Signals im ^{77}Se -NMR-Spektrum muss für die Se,P-Kopplungskonstante eine Abweichung von 5% berücksichtigt werden.

Die Symmetrie am Tellur entspricht der Punktgruppe C_{2v} , was im FT-Raman Spektrum zu vier Signalen führen sollte. Diese sind im Spektrum von **57** (150 (Schulter), 137 , 116 und 106 cm^{-1}) auch zu erkennen (s. *Abbildung 2.2.4.1*). Aufgrund der verschiedenen Atomgewichte für Se und I können die Peaks bei 106 und 116 cm^{-1} den symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen der TeI_2 -Gruppe zugewiesen werden, während die Peaks bei 137 und 150 cm^{-1} auf ähnliche Schwingungen der TeSe_2 -Gruppe hinweisen.

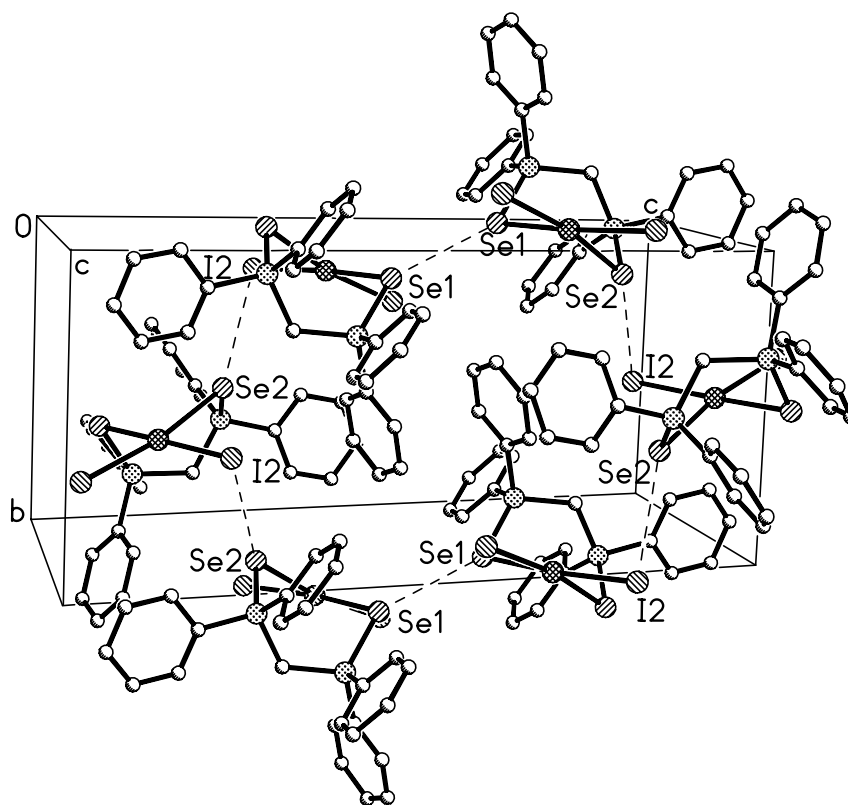


Abbildung 2.2.4.7 Sekundäre Se...Se und Se...I-Wechselwirkungen im Packungsbild von **57**.

Röntgenstrukturanalyse von Bis(diphenylphosphino)ethandiselenid/Tellurdiiodid-Komplex (58)

Die versuchte Kristallisation des 1:1 Komplexes von Bis(diphenylphosphino)ethandiselenid und Mesityltellurdiiodid führte aufgrund von Te-C Bindungsspaltungen zu kleinen Ausbeuten (s.o.: die Bildung von **57**) von dppeSe₂TeI₂ (**58**).

Verbindung **58** kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/n des monoklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Wiederholungseinheit **58** und einem Molekül CH₂Cl₂ (s. *Abbildung 2.2.4.8*). Das Telluratom befindet sich auf den Inversionszentren [$\frac{1}{2}$, 0, 0], [$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$], und der Mittelpunkt der C1-C1'-Bindung liegt auf [0, 0, 0].

Komplex **58** ist ein spiralförmiges Koordinationspolymer mit einer zentrosymmetrischen *trans*-Se₂TeI₂ Gruppe (12-Te-4), überbrückt von zentrosymmetrischen dppe-Einheiten.

Die Se-Te-Bindungsabstände sind in **58** (Te1-Se1 280.371(19) pm) ca. 3-4 pm länger als im Chelatkomplex **57**. Die Te-I-Bindungsabstände (Te1-I1 294.28(2) pm) sind ca. 3-4 pm kürzer. Die Te-I-Bindungslängen entsprechen ungefähr denen bei *trans*-di-iodo-

bis(tetramethylselenoharnstoff-Se)-tellur (*trans*-Se₂TeI₂ Gruppe) ([131]: 295.4(1) pm) und literaturbekannten *trans*-S₂TeI₂ Verbindungen ([132]: 293.3-298.2 pm).

Die quadratische Koordination am Tellur ist durch die Aufweitung des Se1-Te-I1#1-Winkels (93.165(5)°) gefolgt von der Komprimierung des Se1-Te-I1-Winkels (86.833(6)°) wenig verzerrt.

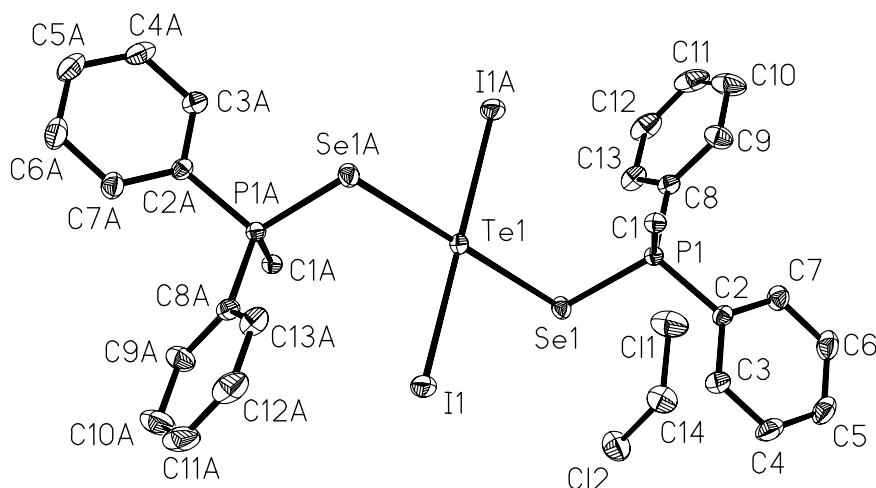


Abbildung 2.2.4.8 Asymmetrische Einheit von **58**.

In der *Abbildung 2.2.4.9* wird die polymere Struktur von **58** dargestellt, die parallel zur X-Achse verläuft.

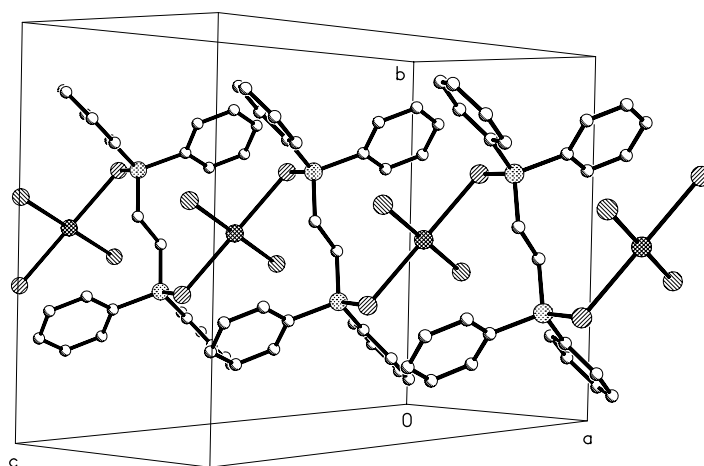


Abbildung 2.2.4.9 Polymere Struktur von **58**.

Bei **58** entspricht die Symmetrie am Tellur der Punktgruppe D_{2h} und nur die A_g Schwingungen für die linearen I-Te-I und Se-Te-I Gruppen sollten Raman aktiv sein. Das FT-Raman Spektrum von **58** zeigt allerdings einen sehr starken Peak bei 110 cm^{-1} und einen schwachen bei ca. 150 cm^{-1} . Der Peak bei niedriger Frequenz zeigt die symmetrischen Schwingungen der I-Te-I Einheit, während der bei höherer Frequenz die symmetrischen Schwingungen der Se-Te-Se Einheit beschreibt. Diese Zuordnung kann so getroffen werden, da die symmetrischen I-Te-I und Se-Te-I Gruppen strukturell annähernd den symmetrischen I_3^- bzw. IBr_2^- Ionen entsprechen^[19,118,133].

2.2.4.2 Die 1:2 Umsetzungen von **48-50** mit Mesityltelluriodid

Die 1:2 Reaktionen von trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylen-diselenid (**48**), 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-diselenid (**49**) und 1,4-Bis(diphenylphosphino)-butan-diselenid (**50**) mit Mesityltelluriodid führen zu den entsprechenden zweikernigen Komplexen **61-63**. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Produkte **61-63** zeigen tieffeldverschobene Signale und bis ca. 30 Hz kleinere P,Se-Kopplungskonstanten im Vergleich zu den Ausgangsprodukten **48-50** (s. Tabelle 2.2.4.2). Die Komplexe **61-63** sind schlechter löslich als **55** und **56**. Deswegen konnten keine ^{77}Se und ^{125}Te -NMR-Spektren aufgenommen werden.

Tabelle 2.2.4.2 ^{31}P -Verschiebungen [ppm] und $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ [Hz] Kopplungskonstanten von **61-63** (CDCl_3).

	$\delta ^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ [Hz]
$\text{dpp}^t\text{eSe}_2[\text{Te}(\text{Mes})\text{I}]_2$ (61)	28.6	746.0
$\text{dpppSe}_2[\text{Te}(\text{Mes})\text{I}]_2$ (62)	33.5	725.7
$\text{dppbSe}_2[\text{Te}(\text{Mes})\text{I}]_2$ (63)	33.6	699.2

Die FT-Raman-Spektren der Komplexe **61-63** zeigen jeweils zwei Signale, die die asymmetrische bzw. symmetrische Schwingung der Se-Te-I Einheit beschreiben (**61**: $133, 115\text{ cm}^{-1}$; **62**: $151, 110\text{ cm}^{-1}$; **63**: $132, 104\text{ cm}^{-1}$). Die Peaks stimmen nicht mit den Daten von **55** und **56** überein, aber sie sind trotzdem im Bereich der asymmetrischen bzw.

symmetrischen Schwingungen der Se-I-I Einheit ^[18,117,118]. Das ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Se-Te-I und Se-I-I Systeme ähnliches Verhalten im FT-Raman zeigen.

Der Versuch, Kristalle zu züchten, führte leider nicht zu den gewünschten Komplexen **61-63**, aber durch die Te-C Bindungsspaltung und Zersetzung des Mesityltellurioides zu Tellurtetraiodid (II). Es konnten Kristalle von $[\text{OP}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_3(\text{Ph})_2\text{POH}]^+ \frac{1}{2} [\text{TeI}_4]^{2-}$ (**67**) isoliert werden.

*Röntgenstrukturanalyse von Bis[butylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-tellurtetraiodid(II)] (**67**)*

Verbindung **67** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Butylen-bis(diphenylphosphanoxid)-hydrogen(I)-Kation, einem halben Tellurtetraiodid(II)-Anion und einem ungeordneten CH_2Cl_2 -Molekül (s. *Abbildung 2.2.4.10*). Das Telluratom befindet sich auf dem Inversionszentrum $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$. Das TeI_4^{2-} Anion kommt in der asymmetrischen Einheit nur zur Hälfte vor, die zweite Hälfte wird durch den Symmetrieeoperator $[-x+1, -y+1, -z]$ generiert.

Auch hier sind die P-O Gruppen *cis* orientiert ($\text{O1-P1}\cdots\text{P2-O2}$ $\theta = -16.57^\circ$), aber wegen des größeren Abstandes zwischen den P-Atomen im Vergleich mit **66** wird keine intramolekulare, sondern eine intermolekulare $\text{O2-H02}\cdots\text{O1}\#1$ [$\#1 = -x+1, -y+1, -z+1$] Wasserstoffbrücke ($d(\text{H02}\cdots\text{O1})$ 166.3 pm, $\angle\text{O2-H02-O1}$ 151.65°) gebildet. Die Wasserstoffbrücken führen zu Dimeren. Die P-O- und Te-I-Bindungsabstände sind im Komplex **67** fast so lang wie die entsprechenden Bindungen in **66** (Te1-I1 296.65(5), Te1-I2 295.54(6), P1-O1 153.1(4), P2-O2 152.5(4) pm).

Genau wie für **66** wird im Packungsbild das TeI_4^{2-} Anion von intermolekularen $\text{H}\cdots\text{I}(\text{Te})$ Wechselwirkungen ($\text{H}\cdots\text{I}$ 304-329 pm; $\text{H}\cdots\text{Te}$ 316 pm) umgeben (s. *Tabelle 5.3.44*).

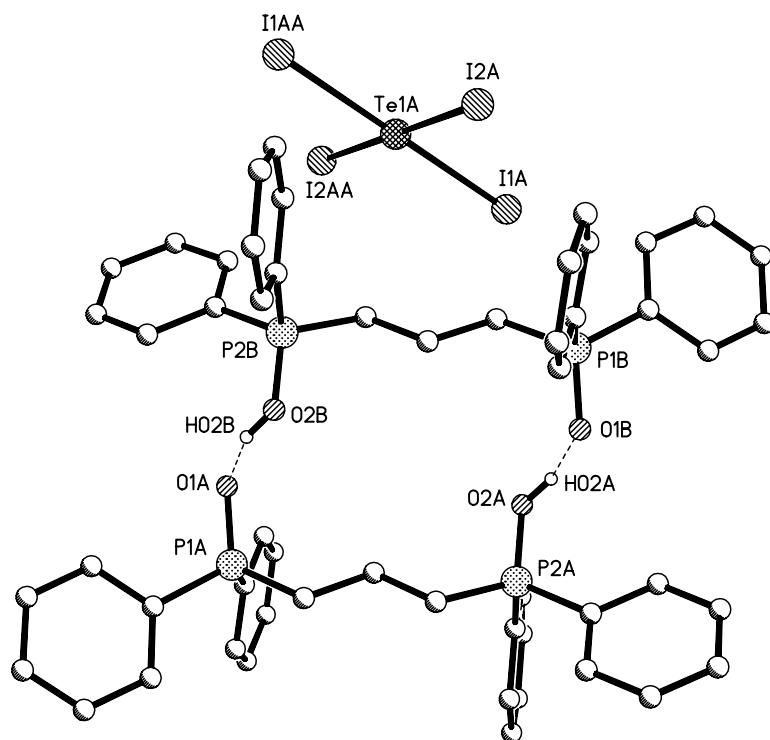
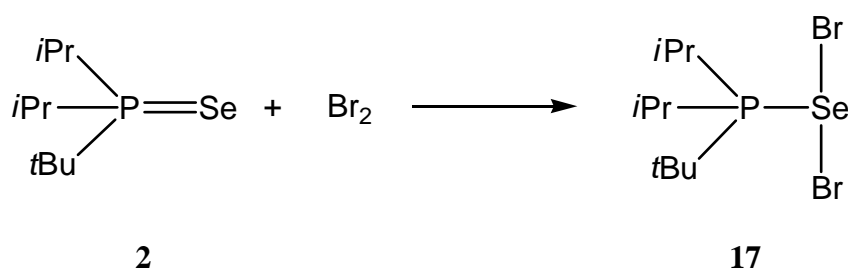


Abbildung 2.2.4.10 Ein Ionenpaar in der Struktur von **67**.

3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden, insbesondere unter Zuhilfenahme der Röntgenstrukturanalyse und der NMR-Spektroskopie, Untersuchungen zur Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid und Brom (**I**), zum Verhalten von sterisch anspruchsvoll substituierten Trialkylphosphanseleniden gegenüber Aryltelluriodiden (**II**), sowie zur Reaktion von zweizähligen Phosphanseleniden mit Halogenen (**III**) und Aryltelluriodiden (**IV**) vorgestellt.

I. Die Reaktion von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid und Brom führt zur stabilen, isolierbaren 1:1-Verbindung *t*Bu*i*Pr₂PSeBr₂ (**17**) (s. *Schema 3.1*). Für **17** konnte im Einkristall eine *molekulare* Struktur mit hypervalenter [Br-Se(R)-Br]-T-Struktur belegt werden.



Schema 3.1 Umsetzung von **2** mit Br₂.

Der Produkt **17** kann durch ³¹P-NMR- und ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die P,Se-Kopplungskonstante ist in beiden Spektren sichtbar und deutet auf eine recht stabile P-Se-Bindung hin. Erstaunlich ist dabei die detektierte sehr große Verschiebungsdifferenz im Vergleich zum Ausgangsmaterial *t*Bu*i*Pr₂PSe (**2**) Δδ⁷⁷Se von ca. 1000 ppm. In der Kristallstruktur ist die kürzere der beiden Se-Br-Bindungen an Br⋯Se- und Br⋯Br-intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt (s. *Abbildung 3.1*).

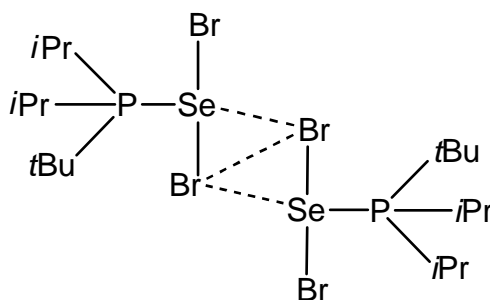


Abbildung 3.1 Br...Se und Br...Br-Wechselwirkungen in der Struktur von **17**.

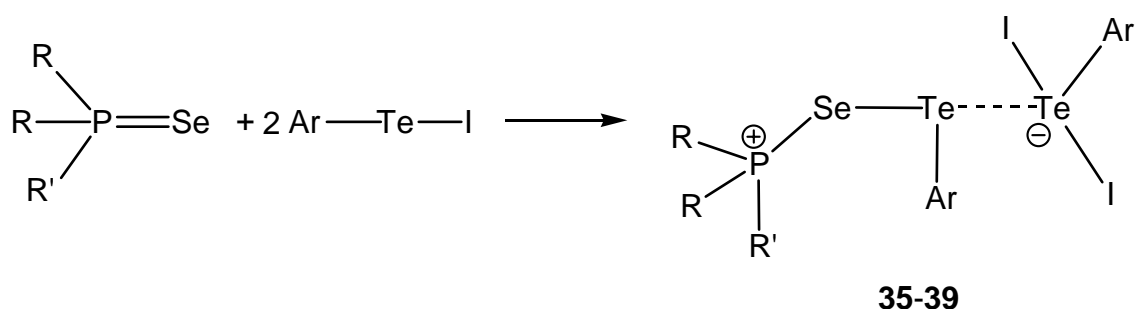
II. Im zweiten Abschnitt wurden stöchiometrievarierte Reaktionen der sperrig substituierten Phosphanselenide **1-5** mit Aryltelluriodiden **13-16** durchgeführt. Die 1:1 Umsetzungen führen zu T-artigen [Se-Te(R)-I]-Produkte **18-34** mit dem Telluratom in der Mitte einer 3c-4e-Bindung (s. *Schema 3.2*). Die Substituenten am Phosphor und am Tellur haben einen großen Einfluss auf die Te-I-, Se-Te- und P-Se-Bindungslängen. Tris(dimethylamino)-phosphanselenid ist der beste Donor und Anisyltelluriodid der schlechteste Akzeptor. Die verschiedenen Phosphor- und Tellur-Substituenten weisen im ^{77}Se -NMR-Spektrum einen größeren Einfluss als im ^{31}P - und ^{125}Te -NMR-Spektrum auf. Der ^{77}Se -Kern zeigt die größte Entschirmung für $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PSeTe}(\text{Mes})\text{I}$ (**34**). Die größeren Abschirmungen werden für die Komplexe mit Dianisyltellurid (**15**) beobachtet. Die ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren von **18-34** weisen ein breites Dublett bzw. ein breites Singulett auf. Dies zeigt deutlich die in Lösung vorliegenden dynamischen Prozesse auf.



1: R, R' = *i*Pr; **2:** R = *i*Pr, R' = *t*Bu; **3:** R = *t*Bu, R' = *i*Pr; **4:** R, R' = *t*Bu; **5:** R, R' = $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; **13:** Ar = Ph; **14:** Ar = Tol; **15:** Ar = Anis; **16:** Ar = Mes.

Schema 3.2 1:1 Umsetzungen von Phosphanseleniden mit Aryltelluriodiden.

Die 1:2 Umsetzungen führen zu Doppel-T-artigen Produkten **35-39** mit zwei Te(II)-Atomen, und beide befinden sich jeweils in der Mitte einer 3c-4e-Bindung (s. *Schema 3.3*). Nur die ^{125}Te -NMR-Spektren der Produkte mit Mesityl Substituenten am Tellur zeigten für die Telluratome jeweils ein Signal. Vom Komplex **35** konnte eine Kristallstruktur angefertigt werden. Sie ist die erste Struktur eines Tolytelluroselenophosphonium-Kations $[\text{R}_3\text{P-Se-Te-Tol}]^+$ und weist $n \rightarrow \sigma^*$ Wechselwirkungen mit dem Tolytellurdiiodo-Anion $[\text{TolTeI}_2]^-$ auf.



35: R = *t*Bu, R' = *i*Pr, Ar = Tol; **36:** R, R' = *i*Pr, Ar = Tol; **37:** R = *i*Pr, R' = *t*Bu, Ar = Tol
38: R, R' = *i*Pr, Ar = Mes ; **39:** R = *i*Pr, R' = *t*Bu, Ar = Mes

Schema 3.3 1:2 Umsetzungen von Phosphaseleniden mit Aryltelluriodiden.

Die thermische Zersetzung des 1:2 Komplexes **38** führt zu einem Te-C-Bindungsbruch, wobei das Bis[(iodotelluroseleno)triisopropylphosphonium)]-hexaiodotellurat **64** gebildet wird. Der Komplex enthält zwei Kationen und Hexaiodotellurat. Innerhalb der Kationen liegen nur Einzelbindungen vor (erstmalige Beobachtung einer einzelgebundenen P-Se-Te-I-Kette). In der β -Position zu Phosphor weist das Iodotelluroselenophosphonium-Kation $[\text{R}_3\text{P-Se-Te-I}]^+$ intramolekulare Wechselwirkungen zum Hexaiodotellurat $[\text{TeI}_6]^{2-}$ auf (s. *Abbildung 3.2*). Die Telluratome weisen eine *cis* quadratisch-planare Koordination auf. $[\text{TeI}_6]^{2-}$ wird durch die Kation-Anion Wechselwirkungen verzerrt.

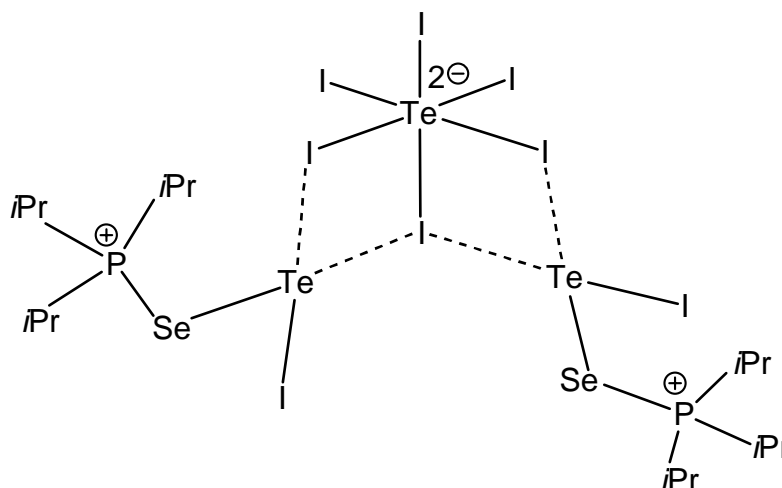
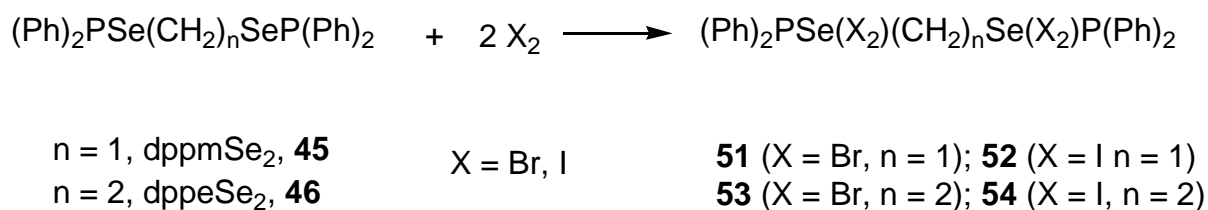


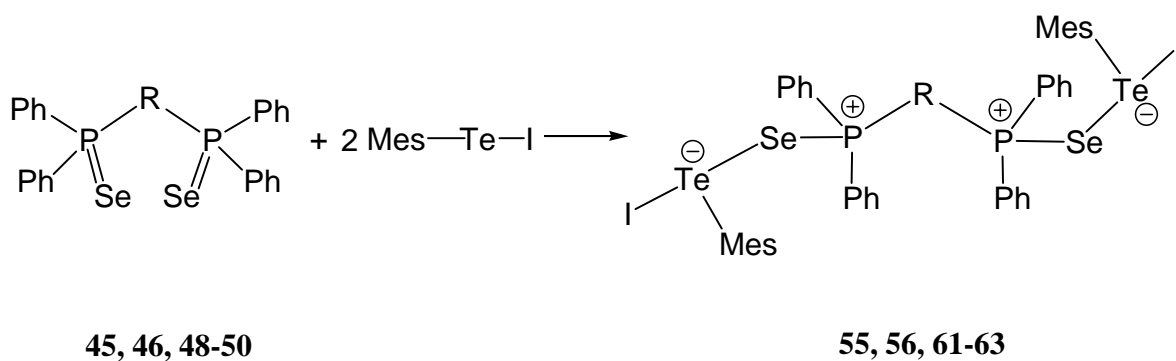
Abbildung 3.2 Komplex $[iPr_3P-Se-Te-I]_2^{2+} [TeI_6]^{2-}$ (**64**).

III. Die Reaktionen von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid(**45**) und Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid(**46**) mit zwei Äquivalenten Br_2 bzw. I_2 führen nach *Schema 3.4* zu den Verbindungen **51-54**, die unlöslich in polaren Lösungsmitteln sind. Der Versuch 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, ^{77}Se -NMR-Spektren aufzunehmen ist daher gescheitert. Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden. In diesem Fall wurden durch Raman-Spektroskopie Informationen über die Struktur der $PSeX_2$ -Einheiten erhalten.



Schema 3.4 „1:2 Reaktionen“ von dppmSe₂ und dppeSe₂ mit Br_2 und I_2 .

IV. Eine Möglichkeit, die Löslichkeit zu verbessern, ist die Umsetzung mit Aryltelluriodiden anstatt Halogenen. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung Te-haltiger Reaktanten ist die Präsenz des ^{125}Te -Kerns als neuer NMR-Sonde. Die Diphosphan-diselenide **45**, **46**, **48-50** führen bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten von Mesityltelluriodid zu den entsprechenden Diphosphan-diselenid-bis(mesityltelluriodiden) **55**, **56**, **61-63** (s. *Schema 3.5*).



45, 55: R = CH₂; **46, 56:** R = (CH₂)₂; **48, 61:** R = C₂H₂(*trans*); **49, 62:** R = (CH₂)₃; **50, 63:** R = (CH₂)₄

Schema 3.5 Darstellung von Diphosphandiselenid-bis(mesityltelluriodiden) **55, 56, 61-63**.

In den ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe **55, 56, 61-63** sind die AA'-Teile der AA'X Spinsysteme zu sehen. Im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum wird der X-Teil beobachtet. Die Struktur von **56** ist die erste Struktur eines zweizähligen Phosphanselenids mit einem Aryltellurhalogenid. dppeSe₂ fungiert als überbrückender Ligand zwischen zwei elektrophilen Te(I)Mes-Resten. Die *trans*-Orientierung der Se-Te-I-Einheiten führt zu intermolekularen Te-I-, Te-Te- und Se-I-Wechselwirkungen, die die Moleküle zu parallelen zig-zag-Ketten verbinden (s. *Abbildung 3.4*).

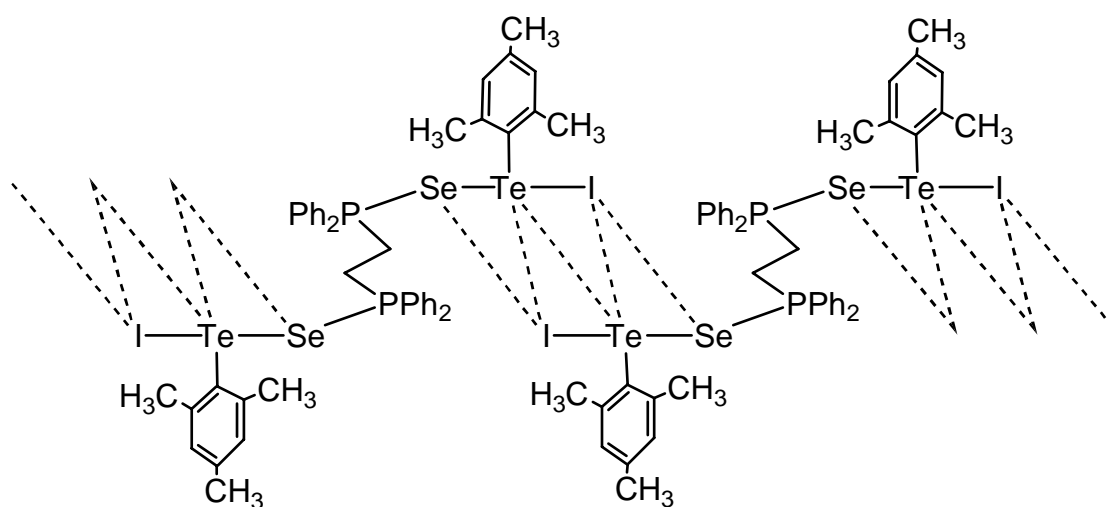


Abbildung 3.4 Te...Te, Te...I und Se...I-Wechselwirkungen in der Packungsbild von **56**.

Die 1:1-Reaktionen von dppmSe_2 und dppeSe_2 mit einem Äquivalent von Mesityltellurioidid führen überraschenderweise zu einem TeI_2 -Chelat und einem TeI_2 -Kettenkomplex. Der Chelatkomplex $\text{dppmSe}_2\text{TeI}_2$ (**57**) enthält eine *cis*- Se_2TeI_2 -Gruppe (12-Te-4), die eine verzerrt quadratisch planare Anordnung aufweist (s. *Abbildung 3.5, A*). Das Tellur ist Teil eines sechsatomigen Heterozyklus. Komplex **58** ist ein spiralförmiges Koordinationspolymer mit einer zentrosymmetrischen *trans*- Se_2TeI_2 -Gruppierung (12-Te-4), überbrückt von zentrosymmetrischen dppe -Einheiten (s. *Abbildung 3.6, B*).

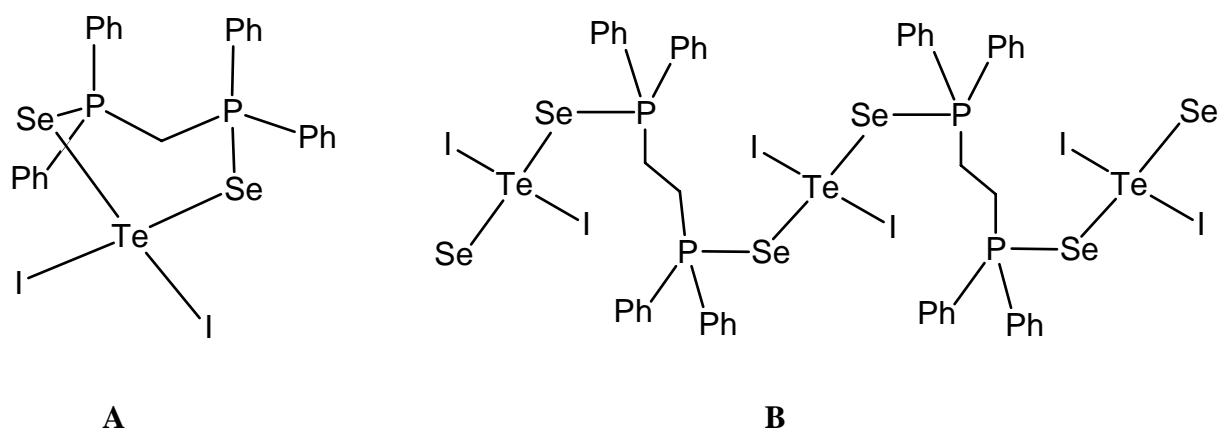


Abbildung 3.5 Chelatkomplex $\text{dppmSe}_2\text{TeI}_2$ (**57**) (**A**); Komplex **58** (**B**).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Experimentelle Bedingungen

Soweit erforderlich, wurden alle Arbeiten unter Ausschluss von Feuchtigkeit und (Luft-)sauerstoff mittels SCHLENK-Technik durchgeführt. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet, wobei dieser über Diphosphorpentaoxid-/Silicagel- (SICAPENT, E. MERCK, Darmstadt) und BTS-Kupferkatalysator-Kolonnen (BASF, Ludwigshafen; bei $T = 120^{\circ}\text{C}$) nachgetrocknet bzw. -gereinigt wurde. Die eingesetzten Glasapparaturen wurden vor dem Gebrauch im Hochvakuum (0.01-0.1 mbar) ausgeheizt und danach mit dem Schutzgas belüftet.

4.1.2 Meß- und Analysetechniken

Schmelzpunktbestimmungen

Zur Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden die festen Verbindungen in Glaskapillaren eingebracht und auf dem Gerätetyp 535 der Firma Büchi vermessen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Analytische und Anorganische Chemie und am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig auf Geräten der Firma Finnigan (MAT 8430 und MAT 45515) aufgenommen. Die Messungen erfolgten als EI-(Elektronenstoßionisation) FAB-MS-Experimente (*fast atom bombardament*). Als Matrix für die FAB-MS-Untersuchungen fungierte NBA (Nitrobenzylalkohol). Die Signalintensitäten sind in % auf den Basispeak(100%) wiedergegeben.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in NMR-Labor der Chemischen Institute und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Es wurde sowohl die AC-200- und DPX-200-Spektrometer (^1H : 200,1 MHz; ^{13}C : 50,3 MHz; ^{31}P : 81,0 MHz; ^{77}Se : 38,2 MHz; ^{125}Te : 63,1) als auch die AM-400- und DRX-400-Spektrometer (^1H : 400,1 MHz; ^{13}C : 100,6 MHz; ^{31}P : 162,0 MHz; ^{77}Se : 76,4 MHz; ^{125}Te : 126,2 MHz) der Firma Bruker benutzt.

Als deuterierte Lösungsmittel wurden CDCl_3 , CD_2Cl_2 und C_6D_6 verwendet. Reaktionslösungen wurden mit C_6D_6 -Kapillaren vermessen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt.

Die Signale der Lösungsmittel dienten in vielen Fällen als interne Standards, die auf Tetramethylsilan (TMS) für ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektren umgerechnet wurde. Teilweise diente Tetramethylsilan (TMS) auch als realer interner Standard in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Für ^{31}P - ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren wurde ein externer Standard verwendet (^{31}P : 85%ige H_3PO_4 ; ^{77}Se : $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$; ^{125}Te : $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ und als Substitution Standard Ph_2Te_2 ($\delta = 422$ ppm)). Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Heterokernmessungen (^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te) ^1H -entkoppelt aufgenommen.

Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben, wobei Hochfeldverschiebungen im Vergleich zum verwendeten Standard mit einem negativen Vorzeichen und Tieffeldverschiebungen mit einem positiven Vorzeichen versehen werden. Von den Kopplungskonstanten werden nur die Beträge, jeweils in Hz, angegeben.

RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Schwingungsspektren (Auflösung 2 cm^{-1}) wurden auf einem Bruker RFS100 FT-Raman Spektrometer am Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica, Cagliari, Italien, aufgenommen (InGaAs-Detektor, bei RT). Als Strahlungsquelle diente ein Neodym-YAG-Laser ($\nu = 1064\text{ nm}$, 50-100 mW) mit 180° Streuungsgeometrie.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturen wurden unter Leitung von Prof. Dr. P. G. Jones eigenhändig auf einem SMART 1000-CCD-Flächenzähler, ausgestattet mit einem LT-3-Tieftemperaturaufsatz, bei -140°C mit MoK α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å bestimmt. Dazu wurden die Kristalle in Inertöl auf einem Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom gebracht. Für alle Strukturen wurden, soweit nicht anderes angegeben, die Absorptionskorrekturen mit SADABS durchgeführt und nach der Lösung per *full-matrix-least-squares*-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturdaten wurden mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97 (Prof. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) durchgeführt.

Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Zur Berechnung der Wasserstoffatomlagen wurden idealisierte starre Gruppen (CH₃-Gruppen) oder ein Reitermodell mit idealisierten Auslenkungsparametern benutzt.

4.1.3 Eingesetzte Chemikalien

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln unter Rückfluss behandelt, in Stickstoffatmosphäre destilliert und aufbewahrt.

Kommerziell erhältliche Chemikalien

Silberiodid, Silberhexafluoroantimonat, Salzsäure, *tert*-Butyllithium, Isopropylchlorid, *tert*-Butyllilchlorid, Trichlorphosphan, Magnesium-Späne, Selen, Tellur, Brom, Iod, Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen, trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, Phenylbromid, p-Tolylbromid, Anisylbromid, Mesitylbromid.

4.1.4 Entsorgung

Die Entsorgung wurde immer in gut funktionierenden Abzügen, mit Schutzbekleidung und der notwendigen Vorsicht und Sorgfalt durchgeführt. Für bekannte Chemikalien sind die angegebenen Gefahrenhinweise (R-Sätze) und die Sicherheitsratschläge (S-Sätze) beachtet worden. Neue Verbindungen sind wie Substanzen mit höchster Toxizität behandelt worden. Die Phosphane wurden vorsichtig mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert und so in stabilere und weniger giftige Phosphanoxide überführt.

Lösungsmittelabfälle wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in gekennzeichneten Sammelbehältern der Entsorgung zugeführt.

Aus der Lösungsmitteltrocknung erhaltene Alkalimetallrückstände wurden zuerst mit Isopropanol vorsichtig in die Alkoholate überführt und anschließend unter Kühlung neutralisiert.

Schwermetallhaltige Verbindungen wurden mit Königswasser oxidiert. Die entstandenen Lösungen wurden neutralisiert, in schwer lösliche Sulfide oder Oxide überführt und danach den Feststoffabfällen zugefügt.

4.2 Durchgeführte Experimente

4.2.1 Ausgangs- und bekannte Verbindungen

4.2.1.1 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid (1)

Triisopropylphosphanselenid (1) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt ^[23].

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.89 ppm (m), ³J(H, H) = 7.0 Hz, ²J(H, P) = 10.0 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.03 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ³J(H, P) = 16.0 Hz, CH(CH₃)₂;

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 26.8 ppm (d), ¹J(C, P) = 38.7 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 18.2 ppm (d), ²J(C, P) = 2.1 Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 71.1 ppm (s), ¹J(P, Se) = 709.2 Hz;

⁷⁷Se-NMR (C₆D₆): δ = -489.9 (d), ¹J(Se, P) = 707.9 Hz;

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.17 ppm (m), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ²J(H, P) = 10.1 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.16 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ³J(H, P) = 16.2 Hz, CH(CH₃)₂;

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 26.8 ppm (d), ¹J(C, P) = 38.6 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 18.0 ppm (d), ²J(C, P) = 2.2 Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 70.6 ppm (s), ¹J(P, Se) = 691.9 Hz;

⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂): δ = -481.5 (d), ¹J(Se, P) = 692.8 Hz.

4.2.1.2 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (2)

tert-Butyldiisopropylphosphanselenid (2) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt ^[23].

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.0 ppm (m), ³J(H, H) = 7.0 Hz, ²J(H, P) = 9.1 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.10 ppm (d, d), ⁴J(H, H) = 0.2 Hz, ³J(H, P) = 14.5 Hz, C(CH₃)₃; δ = 1.09 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ³J(H, P) = 15.7 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.07 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.0 Hz, ³J(H, P) = 15.4 Hz, CH(CH₃)₂;

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 35.3 ppm (d), ¹J(C, P) = 34.3 Hz, C(CH₃)₃; δ = 28.2 ppm (d), ²J(C, P) = 0.9 Hz, C(CH₃)₃; δ = 26.6 ppm (d), ¹J(C, P) = 36.3 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 19.5 ppm (d), ²J(C, P) = 1.9 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 18.8 ppm (d), ²J(C, P) = 2.1 Hz, CH(CH₃)₂;

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 79.9$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 712.7$ Hz;

^{77}Se -NMR (C_6D_6): $\delta = -499.2$ (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 711.5$ Hz;

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.3$ ppm (m), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.0$ Hz, $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 9.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.22$ ppm (d,d), $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 0.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 14.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 1.21$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 15.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.19$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 15.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 35.5$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 34.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 28.2$ ppm (s), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 26.7$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 36.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 19.4$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 18.4$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 79.5$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 695.8$ Hz;

^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -493.2$ (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 694.8$ Hz.

4.2.1.3 Darstellung von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid (3)

Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid (**3**) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt [23,134].

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.06$ ppm (m), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 11.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.29$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 14.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.24$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 14.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 38.6$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 30.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 30.7$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 31.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 29.2$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 1.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 21.4$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 84.6$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 706.2$ Hz;

^{77}Se -NMR (C_6D_6): $\delta = -399.8$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 705.8$ Hz;

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.26$ ppm (m), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 12.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.45$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 15.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.34$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 14.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 38.8$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 29.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 31.0$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 31.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 29.2$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 0.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 21.4$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 84.4$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 687.7$ Hz;

^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -393.8$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 688.2$ Hz.

4.2.1.4 Darstellung von Tri-*tert*-butylphosphanselenid (4)

Tri-*tert*-butylphosphanselenid (4) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt ^[23].

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.32$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 13.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 40.9$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 26.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 30.5$ ppm (s), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 93.8$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 708.5$ Hz;

^{77}Se -NMR (C_6D_6): $\delta = -420.3$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 707.0$ Hz;

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.41$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 14.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 41.0$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 26.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 30.5$ ppm (s), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

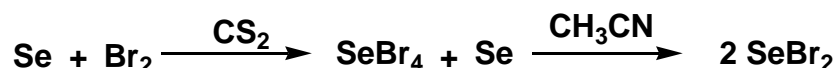
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 93.3$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 692.9$ Hz;

^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -417.0$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 692.8$ Hz.

4.2.1.5 Darstellung von Tris(dimethylamino)phosphanselenid (5)

Tris(dimethylamino)phosphanselenid (5) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt ^[135].

4.2.1.6 Darstellung von Seleniumdibromid (6) ^[79]



Zuerst wird Selentetrabromid hergestellt. Die Umsetzung wurde in einem Rundkolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Gasableitungsrohr, an das sich ein Trockenrohr mit P_4O_{10} -Glaswolle anschliesst, durchgeführt. Man ließ in eine Suspension von 20 g (0.25 mol) Selen

in 50 ml trockenem CS₂ langsam 100 g (0.63 mol) Br₂ einfließen. Es schied sich feinkristallines, gelbes SeBr₄ ab. Nach beendeter Zugabe führte man anstelle des Tropftrichters ein Gaseinleitungsrohr ein und blies mit getrocknetem N₂-Strom den CS₂ sowie überschüssiges Br₂ ab. Das als Rückstand hinterbliebende SeBr₄ wurde rasch in einen Schlenk-Kolben überführt.

In der zweiten Stufe wurden 0.89 g (11.1 mmol) Se zu 4.50 g (11.1 mmol) SeBr₄, in 20 ml trockenem CH₃CN gelöst, zugegeben. Es wurde gerührt bis das Selen sich löste. Das Seleniumdibromid ist nur in der Lösung stabil. In der Dampfphase ist SeBr₂ im Gleichgewicht mit Se₂Br₂ und Br₂.

⁷⁷Se-NMR (CDCl₃): δ = 1496 ppm (s).

4.2.1.7 Darstellung von Diphenylditellurid (13) ^[136]

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und KPG-Rührer wurden 3.93 g (25 mmol) Phenylbromid in 118 ml THF vorgelegt. Bei -78 °C wurden 29.4 ml (50 mmol) einer 1,7 M *t*BuLi-Lösung in Pentan langsam hinzugetropft. Es wurde eine Stunde gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurden 3.18 g (25 mmol) Tellur zugeben. Nach weiteren 2 h Rühren bei RT wurde die Lösung in einem Scheidetrichter mit 450 ml Wasser und 8.25 g (25 mmol) K₃Fe(CN)₆ gewaschen. Die organische Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über CaCl₂ getrocknet und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen dunkelroten Feststoff.

¹²⁵Te-NMR (CDCl₃): δ = 422 ppm (s).

4.2.1.8 Darstellung von Di-p-tolylditellurid (14)

Di-p-tolylditellurid (14) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt ^[136].

¹²⁵Te-NMR (CDCl₃): δ = 455 ppm (s).

4.2.1.9 Darstellung von Dianisylditellurid (15)

Dianisylditellurid (15) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt ^[136].

¹²⁵Te-NMR (CDCl₃): δ = 427 ppm (s).

4.2.1.10 Darstellung von Dimesitylditellurid (16)

Dimesitylditellurid (16) wurde gemäß Literaturvorschrift dargestellt ^[134,136].

¹²⁵Te-NMR (CDCl₃): δ = 189 ppm (s).

4.2.1.11 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (45) ^[109]

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.90 g (11.44 mmol) Selen in 30 ml Toluol vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von Bis(diphenylphosphino)methan (7) (2.00 g, 5.20 mmol) in 30 ml Toluol, zutropft, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde restliches Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (45) als weissen Feststoff.

Ausbeute: 2.57 g, (91 %); C₂₅H₂₂P₂Se₂, M = 542.31 g/mol;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.8 ppm (m), Ph-H2,H6; δ = 7.3 ppm (m), Ph-H4; δ = 7.2 ppm (m), Ph-H3,H5; δ = 4.3 ppm (t), ²J(H,P) = 13.3 Hz, -CH₂-;

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 131.9 ppm (t), ²J(C,P) = 11.2 Hz, Ph-C2,C6; δ = 131.3 ppm (s), Ph-C4; δ = 130.0 ppm (d), |¹J(C,P) + ³J(C,P)| = 77.6 Hz, Ph-C1; δ = 127.9 ppm (t), ³J(C,P) = 12.8 Hz, Ph-C3,C5; δ = 37.9 ppm (d), ¹J(C,P) = 35.2 Hz, -CH₂-;

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 25.8 ppm, (AA'X), ¹J(P,Se) = 744.5 Hz, ²J(P,P) = 17.6 Hz, ³J(P,Se) = 2.5 Hz;

⁷⁷Se NMR (CDCl₃): δ = -240.4 ppm (d), ¹J(Se,P) = 744.4 Hz).

4.2.1.12 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid (**46**) ^[112]

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.87 g (11.04 mmol) Selen in 30 ml Toluol vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von Bis(diphenylphosphino)ethan (**8**) (2.00 g, 5.02 mmol) in 30 ml Toluol, zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde restliches Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid (**46**) als weissen Feststoff.

Ausbeute: 2.60 g, (93 %); $C_{26}H_{24}P_2Se_2$, $M = 556.34$ g/mol;

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.7$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.4$ ppm (m), Ph-H4,H3,H5; $\delta = 2.8$ ppm (t), $^2J(H,P) = 2.3$ Hz, -CH₂-;

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 131.8$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 131.6$ ppm (t), $^2J(C,P) = 10.6$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 130.4$ ppm (d), $|^1J(C,P) + ^4J(C,P)| = 73.0$ Hz, Ph-C1; $\delta = 128.8$ ppm (t), $^3J(C,P) = 12.2$ Hz, Ph-C3,C5; $\delta = 26.3$ ppm (d), $^1J(C,P) = 27.4$ Hz, -CH₂-;

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 36.6$ ppm, (AA'X), $^1J(P,Se) = 730.0$ Hz, $^3J(P,P) = 64.8$ Hz, $^3J(P,Se) = 0.7$ Hz;

^{77}Se NMR ($CDCl_3$): $\delta = -353.4$ ppm (d), $^1J(Se,P) = 735.1$ Hz).

4.2.1.13 Darstellung von cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen-diselenid (**47**) ^[109]

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.87 g (11.10 mmol) Selen in 30 ml Toluol vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (**9**) (2.00 g, 5.05 mmol) in 30 ml Toluol, zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde restliches Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen-diselenid (**47**) als weissen Feststoff.

Ausbeute: 2.60 g, (93 %); $C_{26}H_{22}P_2Se_2$, $M = 554.32$ g/mol;

1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.6$ ppm (m), Ph-H2,H6, -CH=; $\delta = 7.3$ ppm (m), Ph-H4,H3,H5;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 137.5$ ppm (d,d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 74.6$ Hz, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 8.0$ Hz, $-\underline{\text{CH}}=$; $\delta = 132.3$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 10.6$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 131.7$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 131.0$ ppm (d), $|^1\text{J}(\text{C},\text{P}) + ^4\text{J}(\text{C},\text{P})| = 77.9$ Hz, Ph-C1; $\delta = 128.8$ ppm (t), $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 12.8$ Hz, Ph-C3,C5;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 23.4$ ppm, (AA'X), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 744.6$ Hz, $^3\text{J}(\text{P},\text{P}) = 20.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 0.4$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -363.4$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 745.1$ Hz.

4.2.1.14 Darstellung von trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen-diselenid (**48**) ^[109]

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.87 g (11.10 mmol) Selen in 30 ml Toluol vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (**10**) (2.00 g, 5.05 mmol) in 30 ml Toluol, zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde restliches Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen-diselenid (**48**) als weissen Feststoff.

Ausbeute: 2.49 g, (89 %); $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{Se}_2$, $M = 554.32$ g/mol;

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.7$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 22.7$ Hz, $-\underline{\text{CH}}=$; $\delta = 7.6$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.3$ ppm (m), Ph-H4,H3,H5;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 142.5$ ppm (d,d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 34.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 31.8$ Hz, $-\underline{\text{CH}}=$; $\delta = 132.3$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 131.9$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 11.0$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 131.1$ ppm (d), $|^1\text{J}(\text{C},\text{P}) + ^4\text{J}(\text{C},\text{P})| = 78.2$ Hz, Ph-C1; $\delta = 129.1$ ppm (t), $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 12.6$ Hz, Ph-C3,C5;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 29.2$ ppm, (AA'X), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 754.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{P},\text{P}) = 59.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 0.5$ Hz;

^{77}Se NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -378.3$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 753.8$ Hz.

4.2.1.15 Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-diselenid (**49**) ^[110]

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.84 g (10.67 mmol) Selen in 30 ml Toluol vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (**11**) (2.00 g, 4.85 mmol) in 30 ml

Toluol, zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde restliches Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-diselenid (**49**) als weissen Feststoff.

Ausbeute: 2.43 g, (88 %); $C_{27}H_{26}P_2Se_2$, $M = 570.36$ g/mol;

1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.7$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.3$ ppm (m), Ph-H4,H3,H5; $\delta = 2.6$ ppm (m), 2*H1, 2*H3, $\delta = 1.9$ ppm (m), 2*H2;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 131.8$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 131.7$ ppm (t), $^2J(C,P) = 10.2$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 131.5$ ppm (d), $^1J(C,P) = 71.8$ Hz, Ph-C1; $\delta = 128.9$ ppm (t), $^3J(C,P) = 12.2$ Hz, Ph-C3,C5; $\delta = 32.5$ ppm (d,d), $^1J(C,P) = 62.3$ Hz, $^3J(C,P) = 12.9$ Hz C1,C3; $\delta = 17.9$ ppm (s), C2;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 33.6$ ppm, (AA'X), $^1J(P,Se) = 729.7$ Hz, $^4J(P,P) = 1.2$ Hz;

^{77}Se NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -346.1$ ppm (d), $^1J(Se,P) = 728.8$ Hz.

4.2.1.16 Darstellung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan-diselenid (**50**) ^[110]

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.82 g (10.31 mmol) Selen in 30 ml Toluol vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan (**12**) (2.00 g, 4.67 mmol) in 30 ml Toluol zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde restliches Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan-diselenid (**50**) als weissen Feststoff.

Ausbeute: 2.57 g, (94 %); $C_{28}H_{28}P_2Se_2$, $M = 584.39$ g/mol;

1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.7$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.4$ ppm (m), Ph-H4,H3,H5; $\delta = 2.5$ ppm (m), 2*H1, 2*H4; $\delta = 1.6$ ppm (m), 2*H2, 2*H3;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 131.8$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 131.7$ ppm (t), $^2J(C,P) = 10.4$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 131.6$ ppm (d), $^1J(C,P) = 71.8$ Hz, Ph-C1; $\delta = 128.8$ ppm (t), $^3J(C,P) = 12.2$ Hz, Ph-C3,C5; $\delta = 32.3$ ppm (d), $^1J(C,P) = 49.8$ Hz, C1,C4; $\delta = 24.2$ ppm (d), $^1J(C,P) = 18.1$ Hz, C2,C3;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 34.4$ ppm, (AA'X), $^1J(P,Se) = 728.8$ Hz, $^4J(P,P) = 1.6$ Hz;

^{77}Se NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -348.0$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 728.0$ Hz.

4.3 Eigene Umsetzungen und Synthesen

4.3.1 Umsetzungen von einzähnigen Phosphanseleniden

4.3.1.1 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenodibromid (**17**)

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.50 g (1.97 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**) in 30 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von Brom (0.31 g, 1.97 mmol) in 30 ml Dichlormethan zugetropft, wobei sich die orange-braune Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 60 min Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene orange-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten Einkristalle von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenodibromid (**17**) isoliert werden.

Ausbeute: 0.76 g (93.39 %); Fp: 74°C;

EA: $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{PSeBr}_2$, $M = 413.03$ g/mol, gefunden: %C 29.32, %H 5.66, berechnet: %C 29.08, %H 5.61;

FT-Raman: 190 cm^{-1} , 163.9 cm^{-1} .

MS (FAB/NBA): m/z , poz. (%) = 57 [100, $(t\text{Bu})^+$], 333 [90, $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeBr})^+$], 154 [70, $(\text{NBA}+\text{H})^+$], 191 [65, $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{POH})^+$], 136 [60, $(\text{NBA}-\text{OH})^+$], 255 [38, $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe})^+$], 307 [15, $(2\text{NBA}+\text{H})^+$], 413 [4, $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeBr}_2)^+$]; m/z , neg. (%) = 153 [100, $(\text{NBA})^-$], 232 [95, $(\text{NBA}+\text{Br})^-$], 306 [75, $(2\text{NBA})^-$], 168 [42, $(\text{NBA}+\text{CH}_3)^-$], 122 [22, $(\text{NBA}+\text{H}-2\text{O})^-$], 79 [18, $(\text{Br})^-$], 414 [6, $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSeBr}_2)^-$];

MS (EI): m/z (%) = 156 [100, $(i\text{PrPSe}+2\text{H})^+$], 57 [95, $(t\text{Bu})^+$], 254 [50, $(t\text{Bu}i\text{Pr}_2\text{PSe})^+$], 198 [40, $(i\text{Pr}_2\text{PSe}+\text{H})^+$], 111 [12, $(\text{PSe})^+$], 80 [10, $(\text{Br})^+$];

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 3.48$ ppm (m), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.55$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 16.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.52$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 16.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 28.6$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 26.3$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 25.9$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 26.4$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 24.8$ ppm (s), $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$; $\delta = 19.8$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.5$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; $\delta = 17.5$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.1$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$;

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 77.4$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 526.2$ Hz;

^{77}Se -NMR (CDCl_3): $\delta = 537.0$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 521.6$ Hz.

4.3.1.2 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (18)

0.42 g (1.0 mmol) Diphenylditellurid (**13**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Phenyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.48 g (2 mmol) Triisopropylphosphanselenid (**1**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zuge tropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.04 g, (91 %); Fp: 96°C;

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{IPSeTe}$, $M = 570.81$ g/mol, gefunden: %C 31.90, %H 4.72, berechnet: %C 31.56, %H 4.59;

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.1$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.24$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.12$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 2.4$ ppm (m), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 14.3$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 1.2$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 17.0$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$;

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 140.6$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 128.5$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 128.0$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 115.4$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 25.8$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 35.1$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 17.6$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 66.5$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 609.7$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -244.8$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 612$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 830.1$ ppm (s, br).

4.3.1.3 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-p-tolyltelluriodid (19)

0.44 g (1.0 mmol) Di-p-tolylditellurid (**14**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht p-Tolyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.48 g (2 mmol) Triisopropylphosphanselenid (**1**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten Einkristalle von Komplex (**19**) isoliert werden.

Ausbeute: 1.05 g, (89 %); Fp: 103°C;

EA: C₁₆H₂₈IPSeTe, M = 584.83 g/mol, gefunden: %C 32.90, %H 4.77, berechnet: %C 32.86, %H 4.83;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.1 ppm (d), N = 7.9 Hz, Ph-H2,H6; δ = 6.9 ppm (d), N = 7.9 Hz, Ph-H3,H5; δ = 2.39 ppm (m), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ²J(H,P) = 14.3 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 2.27 ppm (s), Ph-CH₃; δ = 1.19 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ³J(H,P) = 16.8 Hz, CH(CH₃)₂;
 $N = |J_{23} + J_{25}| = |J_{35} + J_{36}|$

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.2 ppm (s), Ph-C2,C6; δ = 138.8 ppm (s), Ph-C4; δ = 130.8 ppm (s), δ = 129.9 ppm (s), Ph-C3,C5; δ = 114.2 ppm (s), Ph-C1; δ = 26.3 ppm (d), ¹J(C,P) = 36.0 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 21.2 ppm (s), Ph-CH₃; δ = 17.9 ppm (d), ²J(C,P) = 2.6 Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 67.5 ppm (s), ¹J(P,Se) = 628.4 Hz;

⁷⁷Se NMR (CDCl₃): δ = -210.5 ppm (d, br), ¹J(Se,P) = 624 Hz;

¹²⁵Te NMR (CDCl₃): δ = 847.7 ppm (s, br).

4.3.1.4 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-anisyltelluriodid (20)

0.47 g (1.0 mmol) Dianisyllditellurid (**15**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Anisyltelluriodid, das die Lösung grün färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.48 g (2 mmol) Triisopropylphosphanselenid (**1**), in 10

ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene grün-braune Öl mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0.87 g, (72 %);

EA: $C_{16}H_{28}IOPSeTe$, $M = 600.83$ g/mol, gefunden: %C 31.90, %H 4.71, berechnet: %C 31.98, %H 4.70;

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.0$ ppm (d), $N = 8.8$ Hz, Ph-H2,H6; $\delta = 6.7$ ppm (d), $N = 8.8$ Hz, Ph-H3,H5; $\delta = 3.7$ ppm (s), Ph-OCH₃; $\delta = 2.3$ ppm (m), $^3J(H, H) = 7.1$ Hz, $^2J(H, P) = 14.3$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 1.2$ ppm (dd), $^3J(H, H) = 7.1$ Hz, $^3J(H, P) = 16.5$ Hz, CH(CH₃)₂;

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 159.6$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 142.9$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 114.6$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 106.4$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 55.1$ ppm (s), Ph-OCH₃; $\delta = 26.2$ ppm (d), $^1J(C, P) = 37.1$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 17.6$ ppm (d), $^2J(C, P) = 2.5$ Hz, CH(CH₃)₂;

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 68.6$ ppm (s), $^1J(P, Se) = 655.6$ Hz;

^{77}Se NMR ($CDCl_3$): $\delta = -397.9$ ppm (d, br), $^1J(Se, P) = 650$ Hz;

^{125}Te NMR ($CDCl_3$): $\delta = 843.0$ ppm (s, br).

4.3.1.5 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-mesityltellurioidid (21)

0.50 g (1.0 mmol) Mesityltellurioidid (**16**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltellurioidid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.48 g (2 mmol) Triisopropylphosphanselenid (**1**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten Einkristalle von Komplex (**21**) isoliert werden.

Ausbeute: 0.94 g, (77 %); Fp: 98°C;

EA: $C_{18}H_{32}IPSeTe$, $M = 612.88$ g/mol, gefunden: %C 35.68, %H 5.42, berechnet: %C 35.27, %H 5.26;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.88$ ppm (s), Ph-H3; $\delta = 2.72$ ppm (s), Ph-CH₃^o; $\delta = 2.35$ ppm (m), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 10.1$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 2.22$ ppm (s), Ph-CH₃^p; $\delta = 1.19$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 16.7$ Hz, CH(CH₃)₂;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.8$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 140.1$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 126.9$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 119.6$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 31.1$ ppm (s), Ph-CH₃^o; $\delta = 26.4$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 36.1$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 21.0$ (s), Ph-CH₃^p; $\delta = 18.0$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 2.5$ Hz, CH(CH₃)₂;

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 67.4$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P}, \text{Se}) = 631.3$ Hz;

$^{77}\text{Se NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -288.8$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se}, \text{P}) = 637$ Hz;

$^{125}\text{Te NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 661.7$ ppm (s, br).

4.3.1.6 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (22)

0.42 g (1.0 mmol) Diphenylditellurid (**13**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Phenyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.51 g (2 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0.99 g, (85 %); Fp: 215°C;

EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{IPSeTe}$, $M = 584.83$ g/mol, gefunden: %C 32.90, %H 5.01, berechnet: %C 32.86, %H 4.83;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.1$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.21$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.1$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 2.51$ ppm (m), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 14.1$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 1.24$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 15.6$ Hz, C(CH₃)₃; $\delta = 1.20$ ppm (m), CH(CH₃)₂;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.0$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 128.9$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 128.5$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 116.6$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 36.2$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 29.9$ Hz, C(CH₃)₃; $\delta = 28.3$ ppm (s), C(CH₃)₃; $\delta = 26.9$

ppm (d), $^1J(\text{C},\text{P}) = 33.1$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 19.1$ ppm (d), $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.6$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; $\delta = 18.7$ ppm (d), $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.8$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$;
 ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 75.0$ ppm (s), $^1J(\text{P},\text{Se}) = 624.6$ Hz;
 ^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -280.9$ ppm (d, br), $^1J(\text{Se},\text{P}) = 640$ Hz;
 ^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 864.7$ ppm (s, br).

4.3.1.7 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-p-tolyltelluriodid (23)

0.44 g (1.0 mmol) Di-p-tolylditellurid (**14**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht p-Tolyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.51 g (2 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.07 g, (89 %); Fp: 110°C;

EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{IPSeTe}$, $M = 598.86$ g/mol, gefunden: %C 34.05, %H 4.87, berechnet: %C 34.10, %H 5.05;

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.01$ ppm (d), $N = 8.0$ Hz, Ph-H2,H6; $\delta = 6.9$ ppm (d), $N = 8.0$ Hz, Ph-H3,H5; $\delta = 2.51$ ppm (m), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^2J(\text{H},\text{P}) = 14.2$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 2.25$ ppm (s), Ph-CH3; $\delta = 1.24$ ppm (dd), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.5$ Hz, $^3J(\text{H},\text{P}) = 16.4$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; $\delta = 1.23$ ppm (d), $^3J(\text{H},\text{P}) = 15.4$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$; $\delta = 1.21$ ppm (dd), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^3J(\text{H},\text{P}) = 15.6$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$;

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 141.1$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 138.3$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 129.6$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 113.2$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 35.9$ ppm (d), $^1J(\text{C},\text{P}) = 30.4$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$; $\delta = 28.1$ ppm (s), $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$; $\delta = 26.6$ ppm (d), $^1J(\text{C},\text{P}) = 33.4$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 21.0$ ppm (s), Ph-CH3; $\delta = 19.0$ ppm (d), $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.5$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; $\delta = 18.5$ ppm (d), $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 75.7$ ppm (s), $^1J(\text{P},\text{Se}) = 634.2$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -337.0$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 645$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 843.6$ ppm (s, br).

4.3.1.8 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-anisyltelluriodid (**24**)

0.47 g (1.0 mmol) Dianisyltellurid (**15**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Anisyltelluriodid, das die Lösung grün färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.51 g (2 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene grün-braune Öl mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0.80 g, (65 %);

EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{IOPSeTe}$, $M = 614.86$ g/mol, gefunden: %C 32.40, %H 4.71, berechnet: %C 32.21, %H 4.92;

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.0$ ppm (d), $N = 8.8$ Hz, Ph-H2,H6; $\delta = 6.7$ ppm (d), $N = 8.8$ Hz, Ph-H3,H5; $\delta = 3.7$ ppm (s), Ph-OCH₃; $\delta = 2.45$ ppm (m), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^2\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 14.2$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 1.26$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 16.1$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 1.25$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 15.1$ Hz, C(CH₃)₃; $\delta = 1.19$ ppm (dd), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 15.1$ Hz, CH(CH₃)₂;

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 160.2$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 143.4$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 115.1$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 107.0$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 55.3$ ppm (s), Ph-OCH₃; $\delta = 36.2$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 31.5$ Hz, C(CH₃)₃; $\delta = 28.5$ ppm (s), C(CH₃)₃; $\delta = 27.0$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 34.3$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 19.4$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 2.4$ Hz, CH(CH₃)₂; $\delta = 18.9$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 2.6$ Hz, CH(CH₃)₂;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 76.8$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P}, \text{Se}) = 652.4$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -341.9$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se}, \text{P}) = 609$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 868.6$ ppm (s, br).

4.3.1.9 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (**25**)

0.50 g (1.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.51 g (2 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten Einkristalle von Komplex (**25**) isoliert werden.

Ausbeute: 1.08 g, (86 %); Fp: 89°C;

EA: C₁₉H₃₄IPSeTe, M = 626.91 g/mol, gefunden: %C 35.68, %H 5.42, berechnet: %C 36.40, %H 5.47;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.89 ppm (s), Ph-H₃; δ = 2.72 ppm (s), Ph-CH₃⁰; δ = 2.5 ppm (m), ³J(H, H) = 6.3 Hz, ²J(H, P) = 14.8 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 2.25 ppm (s), Ph-CH₃^P; δ = 1.28 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.1 Hz, ³J(H, P) = 16.2 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.27 ppm (d), ³J(H, P) = 15.1 Hz, C(CH₃)₃; δ = 1.26 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.0 Hz, ³J(H, P) = 16.1 Hz, CH(CH₃)₂;

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 146.2 ppm (s), Ph-C₂,C₆; δ = 140.6 ppm (s), Ph-C₄; δ = 127.1 ppm (s), Ph-C₃,C₅; δ = 118.9 ppm (s), Ph-C₁; δ = 36.3 ppm (d), ¹J(C, P) = 31.2 Hz, C(CH₃)₃; δ = 31.0 ppm (s), Ph-CH₃⁰; δ = 28.5 ppm (s), C(CH₃)₃; δ = 27.1 ppm (d), ¹J(C, P) = 34.1 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 21.0 ppm (s), Ph-CH₃^P; δ = 19.3 ppm (d), ²J(C, P) = 2.5 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 18.9 ppm (d), ²J(C, P) = 2.6 Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 75.3 ppm (s), ¹J(P, Se) = 625.9 Hz;

⁷⁷Se NMR (CDCl₃): δ = -296.9 ppm (d, br), ¹J(Se, P) = 608 Hz;

¹²⁵Te NMR (CDCl₃): δ = 671.6 ppm (s, br).

4.3.1.10 Darstellung von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid-phenyltelluriodid (26)

0.42 g (1.0 mmol) Diphenylditellurid (**13**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Phenyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.54 g (2 mmol) Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid (**3**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten Einkristalle von Komplex (**26**) isoliert werden.

Ausbeute: 1.09 g, (91 %); Fp: 105°C;

EA: C₁₇H₃₀IPSeTe, M = 598.86 g/mol, gefunden: %C 33.95, %H 5.10, berechnet: %C 34.10, %H 5.05;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.1 ppm (m), Ph-H2,H6; δ = 7.21 ppm (m), Ph-H4; δ = 7.1 ppm (m), Ph-H3,H5; δ = 2.48 ppm (m), ³J(H, H) = 7.3 Hz, ²J(H,P) = 14.5 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.45 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.3 Hz, ³J(H,P) = 15.5 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.35 ppm (d), ³J(H,P) = 15.0 Hz, C(CH₃)₃;

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.3 ppm (s), Ph-C2,C6; δ = 128.8 ppm (s), Ph-C3,C5; δ = 128.4 ppm (s), Ph-C4; δ = 116.4 ppm (s), Ph-C1; δ = 39.3 ppm (d), ¹J(C,P) = 26.5 Hz, C(CH₃)₃; δ = 31.0 ppm (d), ¹J(C,P) = 29.3 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 29.2 ppm (s), C(CH₃)₃; δ = 20.9 ppm (d), ²J(C,P) = 2.9 Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 80.2 ppm (s), ¹J(P,Se) = 636.8 Hz;

⁷⁷Se NMR (CDCl₃): δ = -243.1 ppm (d, br), ¹J(Se,P) = 648 Hz;

¹²⁵Te NMR (CDCl₃): δ = 905.3 ppm (s, br).

4.3.1.11 Darstellung von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid-p-tolytelluriodid (27)

0.44 g (1.0 mmol) Di-p-tolylditellurid (**14**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht p-Tolytelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.54 g (2 mmol) Di-*tert*-

butylisopropylphosphanselenid (**3**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.02 g, (83 %); Fp: 91°C;

EA: $C_{18}H_{32}IPSeTe$, $M = 612.88$ g/mol, gefunden: %C 34.88, %H 5.17, berechnet: %C 35.27, %H 5.26;

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.0$ ppm (d), $N = 7.9$ Hz, Ph-H2,H6; $\delta = 6.9$ ppm (d), $N = 7.9$ Hz, Ph-H3,H5; $\delta = 2.44$ ppm (m), $^3J(H, H) = 7.3$ Hz, $^2J(H, P) = 14.5$ Hz, CH(CH_3)₂; $\delta = 2.26$ ppm (s), Ph-CH₃; $\delta = 1.44$ ppm (dd), $^3J(H, H) = 7.3$ Hz, $^3J(H, P) = 15.6$ Hz, CH(CH_3)₂; $\delta = 1.35$ ppm (d), $^3J(H, P) = 15.1$ Hz, C(CH_3)₃;

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 141.0$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 138.5$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 129.7$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 112.9$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 39.4$ ppm (d), $^1J(C, P) = 25.5$ Hz, C(CH_3)₃; $\delta = 30.8$ ppm (d), $^1J(C, P) = 28.5$ Hz, CH(CH_3)₂; $\delta = 29.1$ ppm (s), C(CH_3)₃; $\delta = 21.2$ ppm (s), Ph-CH₃; $\delta = 20.7$ ppm (d), $^2J(C, P) = 3.1$ Hz, CH(CH_3)₂;

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 79.2$ ppm (s), $^1J(P, Se) = 621.4$ Hz;

^{77}Se NMR ($CDCl_3$): $\delta = -196.7$ ppm (d, br), $^1J(Se, P) = 614$ Hz;

^{125}Te NMR ($CDCl_3$): $\delta = 884.4$ ppm (s, br).

4.3.1.12 Darstellung von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid-anisyltelluriodid (**28**)

0.47 g (1.0 mmol) Dianisylditellurid (**15**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Anisyltelluriodid, das die Lösung grün färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.54 g (2 mmol) Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid (**3**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene grün-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0.95 g, (76 %); Fp: 90°C;

EA: $C_{18}H_{32}IOPSeTe$, $M = 628.88$ g/mol, gefunden: %C 34.46, %H 5.25, berechnet: %C 34.38, %H 5.13;

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.0$ ppm (d), $N = 8.7$ Hz, Ph-H2,H6; $\delta = 6.7$ ppm (d), $N = 8.7$ Hz, Ph-H3,H5; $\delta = 3.71$ ppm (s), Ph-OCH3; $\delta = 2.54$ ppm (m), $^3J(H, H) = 7.3$ Hz, $^2J(H, P) = 14.5$ Hz, CH(CH_3)₂; $\delta = 1.45$ ppm (dd), $^3J(H, H) = 7.3$ Hz, $^3J(H, P) = 15.6$ Hz, CH(CH3)₂; $\delta = 1.36$ ppm (d), $^3J(H, P) = 16.6$ Hz, C(CH3)₃;

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 159.8$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 142.9$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 114.7$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 106.9$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 54.9$ ppm (s), Ph-OCH3; $\delta = 39.3$ ppm (d), $^1J(C, P) = 25.4$ Hz, C(CH_3)₃; $\delta = 30.8$ ppm (d), $^1J(C, P) = 28.5$ Hz, CH(CH_3)₂; $\delta = 29.1$ ppm (s), C(CH3)₃; $\delta = 20.7$ ppm (d), $^2J(C, P) = 3.1$ Hz, CH(CH3)₂;

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 79.3$ ppm (s), $^1J(P, Se) = 621.3$ Hz;

^{77}Se NMR ($CDCl_3$): $\delta = -320.7$ ppm (d, br), $^1J(Se, P) = 618$ Hz;

^{125}Te NMR ($CDCl_3$): $\delta = 899.1$ ppm (s, br).

4.3.1.13 Darstellung von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (29)

0.50 g (1.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.54 g (2 mmol) Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid (**3**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.18 g, (92 %); Fp: 122°C;

EA: $C_{20}H_{36}IPSeTe$, $M = 640.94$ g/mol, gefunden: %C 37.51, %H 5.66, berechnet: %C 37.48, %H 5.66;

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.91$ ppm (s), Ph-H3; $\delta = 2.78$ ppm (s), Ph-CH3^o; $\delta = 2.26$ ppm (s), Ph-CH3^p; $\delta = 1.45$ ppm (d), $^3J(H, P) = 14.6$ Hz, C(CH3)₃;

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 145.4$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 139.8$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 126.9$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 119.9$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 42.0$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C,P}) = 22.5$ Hz, C(CH_3)₃; $\delta = 31.2$ ppm (s), Ph-CH₃⁰; $\delta = 30.5$ ppm (s), C(CH₃)₃; $\delta = 20.9$ ppm (s), Ph-CH₃^P;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 79.7$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P,Se}) = 623.8$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -222.7$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se,P}) = 644$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 699.0$ ppm(s,br).

4.3.1.14 Darstellung von Tri-*tert*-butylphosphanselenid-phenyltelluriodid (30)

0.42 g (1.0 mmol) Diphenylditellurid (**13**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Phenyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.56 g (2 mmol) Tri-*tert*-butylphosphanselenid (**4**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten Einkristalle von Komplex (**30**) isoliert werden.

Ausbeute: 1.12 g, (91 %); Fp: 108°C;

EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{IPSeTe}$, $M = 612.88$ g/mol, gefunden: %C 35.49, %H 5.30, berechnet: %C 35.27, %H 5.26;

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.1$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.22$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.12$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 1.42$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H,P}) = 14.6$ Hz, C(CH₃)₃;

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 140.7$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 128.7$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 128.3$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 115.7$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 41.8$ ppm (d), $^1\text{J}(\text{C,P}) = 22.2$ Hz, C(CH_3)₃; $\delta = 30.1$ ppm (s), C(CH₃)₃;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 87.9$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P,Se}) = 638.9$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -233.1$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se,P}) = 621$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): kein Signal.

4.3.1.15 Darstellung von Tri-*tert*-butylphosphanselenid-p-tolyltelluriodid (31)

0.44 g (1.0 mmol) Di-p-tolylditellurid (**14**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht p-Tolyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.56 g (2 mmol) Tri-*tert*-butylphosphanselenid (**4**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.10 g, (88 %); Fp: 107°C;

EA: C₁₉H₃₄IPSeTe, M = 626.91 g/mol, gefunden: %C 36.32, %H 5.45, berechnet: %C 36.40, %H 5.47;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.0 ppm (d), N = 8.0 Hz, Ph-H2,H6; δ = 6.9 ppm (d), N = 8.0 Hz, Ph-H3,H5; δ = 2.3 ppm (s), Ph-CH3; δ = 1.42 ppm (d), ³J(H,P) = 17.7 Hz, C(CH3)₃;

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.1 ppm (s), Ph-C2,C6; δ = 138.9 ppm (s), Ph-C4; δ = 129.9 ppm (s), Ph-C3,C5; δ = 113.7 ppm (s), Ph-C1; δ = 42.3 ppm (d), ¹J(C,P) = 21.6 Hz, C(CH₃)₃; δ = 30.4 ppm (s), C(CH3)₃; δ = 21.3 ppm (s), Ph-CH3;

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 87.1 ppm (s), ¹J(P,Se) = 630.1 Hz;

⁷⁷Se NMR (CDCl₃): δ = -238.6 ppm (d, br), ¹J(Se,P) = 645 Hz;

¹²⁵Te NMR (CDCl₃): δ = 928.1 ppm (s, br).

4.3.1.16 Darstellung von Tri-*tert*-butylphosphanselenid-anisyltelluriodid (32)

0.47 g (1.0 mmol) Dianisyllditellurid (**15**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Anisyltelluriodid, das die Lösung grün färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.56 g (2 mmol) Tri-*tert*-butylphosphanselenid (**4**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene grün-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

- Ausbeute: 0.91 g, (71 %); Fp: 130°C;
- EA: $C_{19}H_{34}IOPSeTe$, $M = 642.91$ g/mol, gefunden: %C 34.60, %H 4.88, berechnet: %C 35.50, %H 5.33;
- 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.0$ ppm (d), $N = 8.8$ Hz, Ph-H2,H6; $\delta = 6.7$ ppm (d), $N = 8.8$ Hz, Ph-H3,H5; $\delta = 3.7$ ppm (s), Ph-OCH₃; $\delta = 1.4$ ppm (d), $^3J(H,P) = 14.6$ Hz, C(CH₃)₃;
- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 160.0$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 143.1$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 115.2$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 106.2$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 55.2$ ppm (s), Ph-OCH₃; $\delta = 42.2$ ppm (d), $^1J(C,P) = 22.3$ Hz, C(CH₃)₃; $\delta = 30.5$ ppm (s), C(CH₃)₃;
- ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 88.0$ ppm (s), $^1J(P,Se) = 640.4$ Hz;
- ^{77}Se NMR ($CDCl_3$): $\delta = -233.9$ ppm (d, br), $^1J(Se,P) = 638$ Hz;
- ^{125}Te NMR ($CDCl_3$): $\delta = 956.1$ ppm (s, br).

4.3.1.17 Darstellung von Tri-*tert*-butylphosphanselenid-mesityltelluriodid (33)

0.50 g (1.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.56 g (2 mmol) Tri-*tert*-butylphosphanselenid (**4**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

- Ausbeute: 1.11 g, (85 %); Fp: 106°C;
- EA: $C_{21}H_{38}IPSeTe$, $M = 654.96$ g/mol, gefunden: %C 38.42, %H 5.78, berechnet: %C 38.51, %H 5.85;
- 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.93$ ppm (s), Ph-H3; $\delta = 2.78$ ppm (s), Ph-CH₃^o; $\delta = 2.27$ ppm (s), Ph-CH₃^P; $\delta = 1.48$ ppm (d), $^3J(H,P) = 14.6$ Hz, C(CH₃)₃;
- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 145.8$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 139.9$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 126.9$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 120.2$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 42.1$ ppm (d), $^1J(C,P) = 22.5$ Hz, C(CH₃)₃; $\delta = 31.0$ ppm (s), Ph-CH₃^o; $\delta = 30.4$ ppm (s), C(CH₃)₃; $\delta = 21.0$ ppm (s), Ph-CH₃^P;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 88.5$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 639.1$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -262.5$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 658$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 767.5$ ppm (s, br).

4.3.1.18 Darstellung von Tris(dimethylamino)phosphanselenid-mesityltelluriodid (**34**)

0.50 g (1.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.48 g (2 mmol) Tris(dimethylamino)phosphanselenid (**5**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten rote Einkristalle von Komplex (**34**) isoliert werden.

Ausbeute: 1.06 g, (86 %); Fp: 98°C;

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{IN}_3\text{PSeTe}$, $M = 615.85$ g/mol, gefunden: %C 28.90, %H 4.72, berechnet: %C 29.25, %H 4.75;

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.90$ ppm (s), Ph-H3; $\delta = 2.74$ ppm (s), Ph-CH₃^o; $\delta = 2.61$ ppm (d), $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 11.6$ Hz, N(CH₃)₂; $\delta = 2.25$ ppm (s), Ph-CH₃^P;

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 145.6$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 139.7$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 126.9$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 120.5$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 37.7$ ppm (s), N(CH₃)₂; $\delta = 31.2$ ppm (s), Ph-CH₃^o; $\delta = 21.0$ ppm (s), Ph-CH₃^P;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 73.3$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 711.9$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -147$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 709$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 706$ ppm (s, br).

4.3.1.19 Titrationsähnliche Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (**25**) mit *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**)

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.63 g (1.0 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-mesityltelluriodid (**25**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 10 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine

Lösung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**) (13 mg, 0.05 mmol), gelöst in 10 ml Dichlormethan, zugetropft (1:0.05 Reaktion). Nach 30 min Rühren bei RT wurde eine zweite Lösung von **2** (13 mg g, 0.05 mmol), gelöst in 10 ml Dichlormethan, zugetropft (1:0.1 Reaktion). Nach weiteren 18 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Die NMR-Messungen wurden in CD₂Cl₂ durchgeführt.

Zusammensetzung 25 : 2	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm], $^1J(\text{P,Se})$ [Hz]	$\delta^{77}\text{Se}$ [ppm], $^1J(\text{Se,P})$ [Hz]	$\delta^{125}\text{Te}$ [ppm]
1 : 0	75.3, 625.9	-296.9 (d, br), 608.0	671.6 (s, br)
1 : 0.05	75.3, 627.6	-306.9 (d, br), 618.1	668.2 (s, br)
1 : 0.1	75.5, 629.5	-311.6 (d, br), 658.6	665.4 (s, br)

4.3.1.20 Umsetzungen von Trialkylmonophosphanseleniden (1-4) mit Selendibromid (6)

In 4 Schlenk-Kolben wurden 0.24 g (1.0 mmol) *i*Pr₃PSe (**1**), 0.25 g (1.0 mmol) *t*Bu*i*Pr₂PSe (**2**), 0.27 g (1.0 mmol) *t*Bu₂*i*PrPSe (**3**), 0.28 g (1.0 mmol) *t*Bu₃PSe (**4**) in jeweils 10 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 10 min. wurde zu jeder Lösung über eine Spritze bei RT 0.24 g (0.9 ml) Seleniumdibromid-1.11 M Lösung in wasserfrei CH₃CN zugetropft. Nach 3 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und die erhaltenen Feststoffe mit Pentan gewaschen.

$R_2R'PSe-SeBr_2$	$\delta^{31}P$ [ppm]	$^1J(P,Se)$ [Hz]
R, R' = <i>i</i> Pr (40)	69.6	541
R = <i>i</i> Pr, R' = <i>t</i> Bu (41)	75.9	526
R = <i>t</i> Bu, R' = <i>i</i> Pr (42)	79.0	517
R, R' = <i>t</i> Bu (43)	84.2	566

4.3.1.21 Titrationsähnliche Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**) mit Selendibromid (**6**)

In einem 10 mm-NMR-Rohr wurden 281 mg (1.11 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**) in 3 ml $CDCl_3$ vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden über eine Spritze jeweils die zur Erreichung der gewünschten Stöchiometrie $tBuPr_2PSe : SeBr_2$ (1:0.01, 1:0.05, 1:0.1, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4, 1:0.5, 1:1) nötigen Stoffmengen an Seleniumdibromid-1.11 M Lösung in Wasserfrei CH_3CN (0.01 ml, 0.04 ml, 0.05 ml, 4*0.1 ml, 0.5 ml), zugegeben. Nach jeder $SeBr_2$ -Zugabe wurden ^{31}P -NMR und ^{77}Se -NMR Experimente durchgeführt.

X% $SeBr_2$	$\delta^{31}P$ [ppm]	$^1J(P,Se)$ [Hz]	$\delta^{77}Se$ [ppm]	$^1J(Se,P)$ [Hz]
0%	79.20	688.6	-498.9 (d, sa)	690
1%	79.13	686.7	-494.2 (d, sa)	688
5%	79.07	680.6	-473.8 (d, br)	685 ± 6
10%	78.98	671.9	-448.3 (d, br)	431 ± 240
20%	78.76	653.8	929.4 (s, sa); -374.6 (s, br)	-
30%	78.56	635.5	924.7 (s, sa); -298.4 (s, br)	-
40%	78.35	618.9	927.1 (s, sa); -224.1 (s, br)	-
50%	78.12	599.9	929.9 (s, sa); -120.8 (s, br)	-
100%	75.8	528.3	934.6 (s, sa); 275.9 (s, br)	-

4.3.1.22 Darstellung von Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid-bis(p-tolyltelluriodid) (35)

0.88 g (2.0 mmol) Di-p-tolylditellurid (**14**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht p-Tolyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.54 g (2 mmol) Di-*tert*-butylisopropylphosphanselenid (**3**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 1.5 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.59 g, (83 %); Fp: 119°C;

EA: C₂₅H₃₉I₂PSeTe₂, M = 958.52 g/mol, gefunden: %C 31.38, %H 4.24, berechnet: %C 31.33, %H 4.10;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.1 ppm (d), N = 7.8 Hz, Ph-H2,H6; δ = 6.8 ppm (d), N = 7.8 Hz, Ph-H3,H5; δ = 2.42 ppm (m), ³J(H, H) = 7.3 Hz, ²J(H,P) = 14.7 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 2.3 ppm (s), Ph-CH3; δ = 1.4 ppm (dd), ³J(H, H) = 7.2 Hz, ³J(H,P) = 15.2 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.35 ppm (d), ³J(H,P) = 14.9 Hz, C(CH3)₃;

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 140.0 ppm (s), Ph-C2,C6; δ = 138.3 ppm (s), Ph-C4; δ = 129.5 ppm (s), Ph-C3,C5; δ = 112.9 ppm (s), Ph-C1; δ = 39.5 ppm (d), ¹J(C,P) = 26.5 Hz, C(CH₃)₃; δ = 30.4 ppm (d), ¹J(C,P) = 28.5 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 29.1 ppm (s), C(CH3)₃; δ = 21.2 ppm (s), Ph-CH3; δ = 21.2 ppm (d), ²J(C,P) = 3.2 Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 76.9 ppm (s), ¹J(P,Se) = 582.8 Hz;

⁷⁷Se NMR (CDCl₃): δ = -105.0 ppm (d, br), ¹J(Se,P) = 587 Hz;

¹²⁵Te NMR (CDCl₃): δ = 898.0 ppm (s, br) (nur ein Signal gefunden).

4.3.1.23 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-bis(p-tolyltelluriodid) (36)

0.88 g (2.0 mmol) Di-p-tolylditellurid (**14**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht p-Tolyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von

30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.48 g (2 mmol) Triisopropylphosphanselenid (**1**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.40 g, (75 %); Fp: 130°C;
EA: $C_{23}H_{35}I_2PSeTe_2$, $M = 930.47$ g/mol, gefunden: %C 30.90, %H 3.81, berechnet: %C 29.69, %H 3.79;
 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.1$ ppm (d), $N = 7.9$ Hz, Ph-H2,H6; $\delta = 6.8$ ppm (d), $N = 7.9$ Hz, Ph-H3,H5; $\delta = 2.37$ ppm (m), $^3J(H, H) = 7.1$ Hz, $^2J(H, P) = 14.2$ Hz, CH(CH_3)₂; $\delta = 2.26$ ppm (s), Ph-CH₃; $\delta = 1.21$ ppm (dd), $^3J(H, H) = 7.0$ Hz, $^3J(H, P) = 16.9$ Hz, CH(CH₃)₂;
 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 141.0$ ppm (s), Ph-C2,C6; $\delta = 138.7$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 131.1$ ppm (s), $\delta = 129.9$ ppm (s), Ph-C3,C5; $\delta = 114.2$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 26.3$ ppm (d), $^1J(C, P) = 36.5$ Hz, CH(CH_3)₂; $\delta = 21.2$ ppm (s), Ph-CH₃; $\delta = 17.8$ ppm (d), $^2J(C, P) = 2.5$ Hz, CH(CH₃)₂;
 ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 65.5$ ppm (s), $^1J(P, Se) = 618.4$ Hz;
 ^{77}Se NMR ($CDCl_3$): $\delta = -243.1$ ppm (d, br), $^1J(Se, P) = 620$ Hz;
 ^{125}Te NMR ($CDCl_3$): kein Signal.

4.3.1.24 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-bis(p-tolyltelluriodid) (**37**)

0.88 g (2.0 mmol) Di-p-tolylditellurid (**14**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 20 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht p-Tolyltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.51 g (2 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.23 g, (62 %); Fp: 126°C;

- EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{I}_2\text{PSeTe}_2$, $M = 944.49 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 30.60, %H 4.08, berechnet: %C 30.52, %H 3.95;
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.0 \text{ ppm}$ (d), $N = 8.0 \text{ Hz}$, Ph-H2,H6; $\delta = 6.9 \text{ ppm}$ (d), $N = 8.0 \text{ Hz}$, Ph-H3,H5; $\delta = 2.49 \text{ ppm}$ (m), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 14.1 \text{ Hz}$, CH(CH_3)₂; $\delta = 2.2 \text{ ppm}$ (s), Ph-CH₃; $\delta = 1.23 \text{ ppm}$ (dd), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 16.4 \text{ Hz}$, CH(CH_3)₂; $\delta = 1.24 \text{ ppm}$ (d), $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 15.4 \text{ Hz}$, C(CH_3)₃; $\delta = 1.23 \text{ ppm}$ (dd), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 15.6 \text{ Hz}$, CH(CH_3)₂;
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.1 \text{ ppm}$ (s), Ph-C2,C6; $\delta = 138.6 \text{ ppm}$ (s), Ph-C4; $\delta = 129.2 \text{ ppm}$ (s), Ph-C3,C5; $\delta = 113.8 \text{ ppm}$ (s), Ph-C1; $\delta = 36.0 \text{ ppm}$ (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 30.6 \text{ Hz}$, C(CH_3)₃; $\delta = 28.1 \text{ ppm}$ (s), C(CH_3)₃; $\delta = 26.6 \text{ ppm}$ (d), $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 33.4 \text{ Hz}$, CH(CH_3)₂; $\delta = 21.0 \text{ ppm}$ (s), Ph-CH₃; $\delta = 19.0 \text{ ppm}$ (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 2.5 \text{ Hz}$, CH(CH_3)₂; $\delta = 18.5 \text{ ppm}$ (d), $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 2.7 \text{ Hz}$, CH(CH_3)₂;
- $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 73.7 \text{ ppm}$ (s), $^1\text{J}(\text{P}, \text{Se}) = 604.2 \text{ Hz}$;
- $^{77}\text{Se NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -240.6 \text{ ppm}$ (d, br), $^1\text{J}(\text{Se}, \text{P}) = 609 \text{ Hz}$;
- $^{125}\text{Te NMR}$ (CDCl_3): kein Signal.

4.3.1.25 Darstellung von Triisopropylphosphanselenid-bis(mesityltelluriodid) (38)

1.0 g (2.0 mmol) Dimesitylditellurid (**16**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 20 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.48 g (2 mmol) Triisopropylphosphanselenid (**1**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

- Ausbeute: 1.52 g, (77 %); Fp: 96°C;
- EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{I}_2\text{PSeTe}_2$, $M = 986.57 \text{ g/mol}$, gefunden: %C 35.68, %H 5.42, berechnet: %C 32.87, %H 4.39;
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.80 \text{ ppm}$ (s), Ph-H3; $\delta = 2.7 \text{ ppm}$ (s), Ph-CH₃^o; $\delta = 2.34 \text{ ppm}$ (m), $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 10.0 \text{ Hz}$, CH(CH_3)₂; $\delta = 2.21 \text{ ppm}$

(s), Ph-CH₃^P; δ = 1.17 ppm (dd), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 16.7$ Hz, CH(CH₃)₂;

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 145.6 ppm (s), Ph-C₂,C₆; δ = 141.1 ppm (s), Ph-C₄; δ = 126.0 ppm (s), Ph-C₃,C₅; δ = 118.9 ppm (s), Ph-C₁; δ = 31.2 ppm (s), Ph-CH₃^O; δ = 26.4 ppm (d), $^1J(\text{C}, \text{P}) = 36.6$ Hz, CH(CH₃)₂; δ = 21.0 (s), Ph-CH₃^P; δ = 18.0 ppm (d), $^2J(\text{C}, \text{P}) = 2.5$ Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 65.9 ppm (s), $^1J(\text{P}, \text{Se}) = 601.1$ Hz;

⁷⁷Se NMR (CDCl₃): δ = -243.0 ppm (d, br), $^1J(\text{Se}, \text{P}) = 603$ Hz;

¹²⁵Te NMR (CDCl₃): δ = 755.5 ppm (s, br); 259.2 ppm (s, sa).

4.3.1.26 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid-bis(mesityltelluriodid) (39)

1.0 g (2.0 mmol) Dimesitylditellurid (**16**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (1.0 mmol) Iod in 20 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 0.51 g (2 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.58 g, (79 %); Fp: 115°C;

EA: C₂₈H₄₅I₂PSeTe₂, M = 1000.6 g/mol, gefunden: %C 33.68, %H 4.42, berechnet: %C 33.61, %H 4.53;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.91 ppm (s), Ph-H₃; δ = 2.74 ppm (s), Ph-CH₃^O; δ = 2.5 ppm (m), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.2$ Hz, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 14.8$ Hz, CH(CH₃)₂; δ = 2.23 ppm (s), Ph-CH₃^P; δ = 1.3 ppm (dd), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 16.2$ Hz, CH(CH₃)₂; δ = 1.27 ppm (d), $^3J(\text{H}, \text{P}) = 15.1$ Hz, C(CH₃)₃; δ = 1.26 ppm (dd), $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 16.2$ Hz, CH(CH₃)₂;

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 145.2 ppm (s), Ph-C₂,C₆; δ = 140.4 ppm (s), Ph-C₄; δ = 128.5 ppm (s), Ph-C₃,C₅; δ = 118.9 ppm (s), Ph-C₁; δ = 36.2 ppm (d), $^1J(\text{C}, \text{P}) = 31.8$ Hz, C(CH₃)₃; δ = 31.0 ppm (s), Ph-CH₃^O; δ = 28.6

ppm (s), C(CH₃)₃; δ = 27.3 ppm (d), $^1J(\text{C,P})$ = 33.8 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 21.4 ppm (s), Ph-CH₃^P; δ = 19.3 ppm (d), $^2J(\text{C,P})$ = 2.5 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 18.9 ppm (d), $^2J(\text{C,P})$ = 2.6 Hz, CH(CH₃)₂;

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 73.8 ppm (s), $^1J(\text{P,Se})$ = 611.3 Hz;

⁷⁷Se NMR (CDCl₃): δ = -279.9 ppm (d, br), $^1J(\text{Se,P})$ = 598 Hz;

¹²⁵Te NMR (CDCl₃): δ = 760.4 ppm (s, br); 259.2 ppm (s, sa).

4.3.1.27 Darstellung von *tert*-Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (69)

184 mg (0.38 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 107 mg (0.42 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 200 mg (0.79 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Die Lösung wurde weiteren 30 min. bei RT gerührt und anschließend mit 271 mg (0.79 mmol) Silberhexafluoroantimonat, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Das Silberiodid schied sich langsam ab. In der Dunkelheit wurde 1 h bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0.50 g, (86 %); Fp: 116°C;

EA: C₁₉H₃₄F₆P₂SbSe₂Te, M = 735.75 g/mol, gefunden: %C 31.34, %H 4.69, berechnet: %C 31.02, %H 4.66;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.98 ppm (s), Ph-H₃; δ = 2.93 ppm (m), CH(CH₃)₂; δ = 2.63 ppm (s), Ph-CH₃^O; δ = 2.29 ppm (s), Ph-CH₃^P; δ = 1.32 ppm (m), CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃;

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.1 ppm (s), Ph-C_{2,C6}; δ = 141.3 ppm (s), Ph-C₄; δ = 127.8 ppm (s), Ph-C_{3,C5}; δ = 119.2 ppm (s), Ph-C₁; δ = 36.1 ppm (d), $^1J(\text{C,P})$ = 31.2 Hz, C(CH₃)₃; δ = 31.5 ppm (s), Ph-CH₃^O; δ = 28.9 ppm (s), C(CH₃)₃; δ = 27.3 ppm (d), $^1J(\text{C,P})$ = 34.6 Hz, CH(CH₃)₂; δ = 21.2 ppm (s), Ph-CH₃^P; δ = 19.3 ppm (m), CH(CH₃)₂;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 73.8$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 500.3$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -28.1$ ppm (d, sa), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 498$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 692.7$ ppm (s, sa).

4.3.1.28 Umsetzung von *tert*-Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (**69**) mit *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**)

618 mg (0.84 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphonium-mesitylselenotellurohexafluoroantimonat (**69**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt. Zur dieser Lösung wurden 200 mg (0.84 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 10 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 565 mg, (68 %); Fp: 159°C;

EA: $\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{F}_6\text{P}_2\text{SbSe}_2\text{Te}$, $M = 988.98$ g/mol, gefunden: %C 35.75, %H 6.04, berechnet: %C 35.22, %H 5.81;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 75.4$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P},\text{Se}) = 577.2$ Hz;

^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = -177.5$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se},\text{P}) = 580$ Hz;

^{125}Te NMR (CDCl_3): $\delta = 632.2$ ppm (s, sa).

4.3.1.29 Umsetzung von Tris(mesityl)ditelluroniumhexafluoroantimonat (**71**) mit *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**)

100 mg (0.21 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 5 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 58 mg (0.23 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Zur Reaktionslösung wurden 143 mg (0.39 mmol) Dimesityltellurid, in 5 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Gleich danach wurden 158 mg (0.46 mmol) Silberhexafluoroantimonat, in 5 ml Dichlormethan gelöst, dazugegeben. Das Silberiodid schied sich langsam ab. In der Dunkelheit wurde 1 h bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Es entsteht Tris(mesityl)ditelluroniumhexafluoroantimonat (**71**). Zur nunmehr brauner Lösung wurden 107 mg (0.42 mmol) *tert*-Butyldiisopropylphosphanselenid (**2**), in 5 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach 2

Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 317 mg, (72 %); Fp: 108°C;

EA: $C_{37}H_{56}F_6P_2SbSeTe_2$, $M = 1101.72$ g/mol, gefunden: %C 39.65, %H 5.20, berechnet: %C 40.34, %H 5.12;

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 75.3$ ppm (s), $^1J(P,Se) = 506.1$ Hz;

^{77}Se NMR ($CDCl_3$): $\delta = -40.8$ ppm (d, br), $^1J(Se,P) = 528$ Hz;

^{125}Te NMR ($CDCl_3$): $\delta = 695.9$ ppm (s, br); 284.2 ppm (s, sa).

4.3.2 Umsetzungen von zweizähnigen Phosphanen

4.3.2.1 Umsetzung von cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (**9**) mit Iod

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.79 g (2 mmol) cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (**9**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von 1.02 g (4 mmol) Iod in 20 ml Dichlormethan zugetropft. Anschliessend wurde eine weitere Stunde h bei RT gerührt. Aus der Reaktionslösung wurde ein ^{31}P -NMR Spektrum mit einer C_6D_6 -Kapillare gemessen.

^{31}P -NMR (C_6D_6/CH_2Cl_2): $\delta = 50.5$ ppm (s), (dpp^ceO₂).

4.3.2.2 Umsetzung von trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (**10**) mit Iod

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.79 g (2 mmol) trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (**10**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von 1.02 g (4 mmol) Iod in 20 ml Dichlormethan zugetropft. Anschliessend wurde weitere 1 h bei RT gerührt. Aus der Reaktionslösung wurde ein ^{31}P -NMR Spektrum mit einer C_6D_6 -Kapillare gemessen.

^{31}P -NMR (C_6D_6/CH_2Cl_2): $\delta = 50.4$ ppm (s), (dpp^teO₂).

4.3.2.3 Titrationsähnliche Umsetzung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (**11**) mit Iod

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 2.0 g (4.8 mmol) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (**11**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden über den Tropftrichter jeweils die zur Erreichung der gewünschten Stöchiometrie dppp:I₂ (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 70%, 100%, 133%, 200% I₂) nötigen Stoffmengen an Iod (2*61 mg [0.24 mmol], 4*122 mg [0.48 mmol], 244 mg [0.96 mmol], 366 mg [1.44 mmol], 402 mg [1.58 mmol], 817 mg [3.22 mmol]), jeweils in ca. 5 ml Dichlormethan gelöst, zugegeben, wobei die für die ³¹P-NMR-Experimente abgenommenen Lösungsmengen ebenfalls über den Tropftrichter in das Reaktionsgefäß zurückgeführt wurden.

Bei der Zugabe von bis 133% I₂ zeigten die ³¹P-NMR-Spektren der entsprechenden Lösungen ein Singulet bei -17.4 (± 0.2) ppm. Das ³¹P-NMR-Spektrum der 1:2 Zusammensetzung (**11**:I₂) zeigte eine sehr breite Grundlinie und keine gut erkennbaren Signale. Bei der Zugabe von schon 20% I₂ fiel das Produkt **11** als hellgelbes Pulver aus. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 2.8 g, (63 %); Fp: 235°C;

EA: C₂₇H₂₆I₄P₂, M = 920.06 g/mol, gefunden: %C 35.34, %H 2.86, berechnet: %C 35.25, %H 2.85.

4.3.2.4 Umsetzung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan (**12**) mit Iod

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 0.85 g (2 mmol) 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan (**12**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von 1.02 g (4 mmol) Iod in 20 ml Dichlormethan, zugetropft. Anschliessend wurde eine weitere Stunde bei RT gerührt. Aus der Reaktionslösung wurde ein ³¹P-NMR-Spektrum mit einer C₆D₆-Kapillare gemessen.

³¹P-NMR (C₆D₆/CH₂Cl₂): δ = 58.3 ppm (s).

4.3.3 Umsetzungen von zweizähligen Phosphanseleniden

4.3.3.1 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(dibrom) (**51**)

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 1.08 g (2.0 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**45**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von Brom (0.63 g, 4.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan, zugetropft, wobei sich die rot-braune Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rosa Feststoff mit Pentan gewaschen. Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(dibrom) (**51**) wurde als rosarer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.53 g (89 %); Fp: 133-134°C;

EA: $C_{25}H_{22}Br_4P_2Se_2$, M = 861.93 g/mol, gefunden: %C 34.19, %H 2.34, berechnet: %C 34.84, %H 2.57;

FT-Raman: 195.4 cm^{-1} (ν_{as} BrSeBr), 143.6 cm^{-1} (ν_s BrSeBr).

4.3.3.2 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-bis(dibrom) (**53**)

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 1.11 g (2.0 mmol) Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid (**46**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von Brom (0.63 g, 4.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan zugetropft, wobei sich die gelbe Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit Pentan gewaschen. Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-bis(dibrom) (**53**) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.66 g, (95 %); Fp: 148-149°C;

EA: $C_{26}H_{24}Br_4P_2Se_2$, M = 875.95 g/mol, gefunden: %C 34.98, %H 2.98, berechnet: %C 35.65, %H 2.76;

FT-Raman: 190.6 cm^{-1} (ν_{as} BrSeBr), 157.5 cm^{-1} (ν_s BrSeBr).

4.3.3.3 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(diiod) (**52**)

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 1.08 g (2.0 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**45**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von Iod (1.01 g, 4.0 mmol), gelöst in 20 ml Dichlormethan zugetropft, wobei sich die rot-braune Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rote Feststoff mit Pentan gewaschen. Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(diiod) (**52**) wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.93 g, (92 %); Fp: 138-139°C;

EA: $C_{25}H_{22}I_4P_2Se_2$, $M = 1049.23$ g/mol, gefunden: %C 28.57, %H 2.06, berechnet: %C 28.60, %H 2.11;

FT-Raman: 145.4 cm^{-1} (ν_{as} SeI I), 115.8 cm^{-1} (ν_s SeI I).

4.3.3.4 Titrationsähnliche Umsetzung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**45**) mit Iod

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 1.00 g (1.84 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**45**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden über den Tropftrichter jeweils die zur Erreichung der gewünschten Stöchiometrie $dppmSe_2 : I_2$ (1:0.2, 1:0.4, 1:0.6, 1:0.8, 1:1, 1:1.1, 1:1.2, 1:1.3, 1:1.5, 1:2) nötigen Stoffmengen an Iod (5*93 mg [0.37 mmol], 3*47 mg [0.18 mmol], 93 mg [0.37 mmol], 234 mg [0.92 mmol]), jeweils in ca. 5 ml Dichlormethan gelöst, zugegeben, wobei die für die ^{77}Se -NMR-Experimente abgenommenen Lösungsmengen ebenfalls über den Tropftrichter in das Reaktionsgefäß zurückgeführt wurden.

X% I ₂	δ ⁷⁷ Se [ppm]	¹ J _{PSe} [Hz]
0%	-240 (d, <u>s</u>)	745
20%	-210 (d,br)	740
40%	-179 (d,br)	729
60%	-140 (d,br)	724
80%	-103 (d,br)	676
100%	-68 (d,br)	587
110%	-49 (d,br)	645
120%	-29 (d,br)	723
130%	-13 (d,br)	638
150%	29 (d,br)	635
200%	-	-

1:1 Komplex (100% I₂), ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 25.2 ppm, ¹J(P,Se) = 670.0 Hz;

1:2 Komplex (200% I₂) wurde schwer löslich, ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 29.5 ppm, ¹J(P,Se) – nicht bestimmbar;

4.3.3.5 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-bis(diiod) (**54**)

In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter wurden 1.11 g (2.0 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**46**) in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde über den Tropftrichter bei RT eine Lösung von Iod (1.01 g, 4.0 mmol), gelöst in 20 ml Dichlormethan, zugetropft, wobei sich die rot-braune Reaktionslösung leicht erwärmte. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rote Feststoff mit Pentan gewaschen. Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-bis(diiod) (**54**) wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.96 g, (92 %); Fp: 197-198°C;

EA: C₂₆H₂₄I₄P₂Se₂, M = 1063.95 g/mol, gefunden: %C 29.29, %H 2.23, berechnet: %C 29.35, %H 2.27;

FT-Raman: 151.3 cm⁻¹ (ν_{as} SeI I), 111.2 cm⁻¹ (ν_s SeI I).

4.3.3.6 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (**55**)

0.99 g (2.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 10 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 1.08 g (2 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**45**), in 20 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (**55**) wurde als rot-brauner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 1.93 g (75 %); Fp: 77-78°C;

EA: $C_{43}H_{44}I_2P_2Se_2Te_2$, $M = 1289.69$ g/mol, gefunden: %C 39.80, %H 3.44, berechnet: %C 40.05, %H 3.44;

FT-Raman: 142 cm^{-1} , 126 cm^{-1} ;

^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.6$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.4$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.3$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 6.9$ ppm (s), Mes-H3; $\delta = 4.3$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{H,P}) = 13.1$ Hz, -CH₂-; $\delta = 2.5$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 2.2$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 147.2$ ppm (s), Mes-C2,C6; $\delta = 141.4$ ppm (s), Mes-C4; $\delta = 132.8$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 11.8$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 133.1$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 129.2$ ppm (t) $^3\text{J}(\text{C,P}) = 13.2$ Hz, Ph-C3,C5; $\delta = 127.8$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 127.5$ ppm (s), Mes-C3,C5; $\delta = 117.5$ ppm (s), Mes-C1; $\delta = 34.2$ ppm (t), -CH₂-; $\delta = 31.2$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 21.3$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 24.1$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P,Se}) = 717.7$ Hz, $^2\text{J}(\text{P,P}) = 12.4$ Hz;

^{77}Se NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -160.3$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se,P}) = 753$ Hz;

^{125}Te NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 796.2$ ppm (s, br).

4.3.3.7 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (**56**)

0.99 g (2.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 10 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 1.11 g (2 mmol) Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid (**46**), in 20 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten Einkristalle von Komplex **56** isoliert werden.

Ausbeute: 2.00 g (77 %); Fp: 158-159°C;

EA: $C_{44}H_{46}I_2P_2Se_2Te_2$, $M = 1303.71$ g/mol, gefunden: %C 39.00, %H 3.57, berechnet: %C 40.54, %H 3.56;

FT-Raman: 146 cm^{-1} , 129 cm^{-1} ;

^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.8$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.6$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.5$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 7.0$ ppm (s), Mes-H3; $\delta = 2.9$ ppm (t), $^2J(\text{H,P}) = 2.3$ Hz, -CH₂-; $\delta = 2.7$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 2.4$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 147.3$ ppm (s), Mes-C2,C6; $\delta = 142.1$ ppm (s), Mes-C4; $\delta = 132.6$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 132.0$ ppm (t), $^2J(\text{C,P}) = 11.2$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 129.4$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 129.3$ ppm (t), $^3J(\text{C,P}) = 12.2$ Hz, Ph-C3,C5; $\delta = 127.4$ ppm (s), Mes-C3,C5; $\delta = 116.2$ ppm (s), Mes-C1; $\delta = 30.1$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 25.8$ ppm (s), -CH₂-; $\delta = 21.1$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 35.8$ ppm (s), $^1J(\text{P,Se}) = 711.6$ Hz, $^3J(\text{P,P}) = 63.7$ Hz, $^4J(\text{P,Se}) = 12.2$ Hz;

^{77}Se NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -280.6$ ppm (d, br), $^1J(\text{Se,P}) = 694$ Hz;

^{125}Te NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 798.1$ ppm (s, br).

4.3.3.8 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-tellurdiiodid (**57**)

1.11 g (2 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**45**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (2 mmol) of Tellurium und 0.51 g (2.0 mmol) Iod, versetzt. Nach 4 Tagen Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten rote Einkristalle von Komplex **57** isoliert werden.

Ausbeute: 1.61 g (85 %); Fp: 192-193°C;

EA: $C_{25}H_{22}I_2P_2Se_2Te$, $M = 923.72$ g/mol, gefunden: %C 32.07, %H 2.40, berechnet: %C 32.51, %H 2.40;

FT-Raman: 150 cm^{-1} , 110 cm^{-1} ;

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.8$ ppm (s), $^1J(P,Se) = 682.3$ Hz, $^2J(P,P) = 8.9$ Hz;

^{77}Se NMR ($CDCl_3$): $\delta = -92.6$ ppm (d, br), $^1J(Se,P) = 653$ Hz.

4.3.3.9 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-mesityltelluriodid (**59**)

0.50 g (1.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 5 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde die Reaktionslösung zu 1.08 g (2 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid (**45**), in 20 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid-mesityltelluriodid (**59**) wurde als rot-brauner Feststoff isoliert. Per Dampfdiffusionsmethode aus Dichlormethan/Hexan konnten rote Einkristalle von Komplex **57** (Nebenprodukt) isoliert werden.

Ausbeute: 1.59 g (87 %); Fp: 85°C;

EA: $C_{34}H_{33}IP_2Se_2Te$, $M = 916.00$ g/mol, gefunden: %C 44.10, %H 3.45, berechnet: %C 44.58, %H 3.63;

^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.6$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.3$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.2$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 6.8$ ppm (s), Mes-H3; $\delta = 4.3$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{H,P}) = 13.2$ Hz, -CH₂-; $\delta = 2.5$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 2.2$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 147.4$ ppm (s), Mes-C2,C6; $\delta = 141.5$ ppm (s), Mes-C4; $\delta = 132.3$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 12.0$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 133.2$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 128.9$ ppm (t) $^3\text{J}(\text{C,P}) = 13.1$ Hz, Ph-C3,C5; $\delta = 127.6$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 127.2$ ppm (s), Mes-C3,C5; $\delta = 117.5$ ppm (s), Mes-C1; $\delta = 34.5$ ppm (s), -CH₂-; $\delta = 31.1$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 21.3$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 24.2$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P,Se}) = 727.5$ Hz;

^{77}Se NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -170.4$ ppm (d, br), $^1\text{J}(\text{Se,P}) = 730$ Hz;

^{125}Te NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 726.6$ ppm (s, br).

4.3.3.10 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-mesityltelluriodid (60)

0.50 g (1.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.26 g (1.0 mmol) Iod, in 10 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 20 min. wurde die Reaktionslösung zu 1.11 g (2 mmol) Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid (**46**), in 20 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Eine rot-braune Bis(diphenylphosphino)ethan-diselenid-mesityltelluriodid (**60**) wurde isoliert. Per Evaporationsmethode aus Dichlormethan konnten Einkristalle von Komplex **58** (Nebenprodukt) isoliert werden.

Ausbeute: 1.69 g (91%); Fp: 165°C;

EA: $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{IP}_2\text{Se}_2\text{Te}$, $M = 930.02$ g/mol, gefunden: %C 44.51, %H 3.60, berechnet: %C 45.02, %H 3.79;

^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.7$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.5$ ppm (m), Ph-H4,H3,H5; $\delta = 6.7$ ppm (s), Mes-H3; $\delta = 2.8$ ppm (d), $^2\text{J}(\text{H,P}) = 2.3$ Hz, -CH₂-; $\delta = 2.7$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 2.3$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 147.2$ ppm (s), Mes-C2,C6; $\delta = 142.5$ ppm (s), Mes-C4; $\delta = 132.5$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 132.3$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 11.1$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 129.2$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 128.9$ ppm (t), $^3\text{J}(\text{C,P}) = 12.1$ Hz, Ph-C3,C5; $\delta = 127.5$ ppm (s), Mes-C3,C5; $\delta = 116.1$ ppm (s), Mes-C1; $\delta = 30.3$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 25.7$ ppm (s), -CH₂-; $\delta = 21.0$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 35.6$ ppm (s), $^1\text{J}(\text{P,Se}) = 720.8$ Hz;

^{77}Se NMR (CD_2Cl_2): kein Signal;

^{125}Te NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 613.5$ ppm (s, br).

4.3.3.11 Darstellung von trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)etylen-diselenid-bis(mesityl-telluriodid) (61)

0.99 g (2.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 10 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 1.11 g (2 mmol) trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)etylen-diselenid (**48**), in 20 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.9 g (73 %); Fp: 205°C;

EA: $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{I}_2\text{P}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$, $M = 1301.7$ g/mol, gefunden: %C 39.93, %H 3.13, berechnet: %C 40.60, %H 3.41;

FT-Raman: 133.4 cm^{-1} , 114.5 cm^{-1} ;

^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.6$ ppm (m), Ph-H2,H6, -CH=; $\delta = 7.5$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.4$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 6.9$ ppm (s), Mes-H3; $\delta = 2.6$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 2.3$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 150.4$ ppm (s), Mes-C2,C6; $\delta = 147.4$ ppm (s), Mes-C4; $\delta = 132.6$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 132.2$ ppm (t), $^2\text{J}(\text{C,P}) = 10.9$ Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 131.4$ ppm (s), -CH=; $\delta = 129.4$ ppm (t), $^3\text{J}(\text{C,P}) = 12.6$ Hz, Ph-C3,C5; $\delta = 127.4$ ppm (s), Mes-C3,C5; $\delta = 127.1$ ppm (s),

Ph-C1; $\delta = 117.5$ ppm (s), Mes-C1; $\delta = 30.9$ ppm (s), Mes-CH₃⁰;
 $\delta = 21.0$ ppm (s), Mes-CH₃^P;

³¹P NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 28.6$ ppm (s), ¹J(P,Se) = 746.0 Hz;

⁷⁷Se NMR (CD₂Cl₂): kein Signal;

¹²⁵Te NMR (CD₂Cl₂): kein Signal.

4.3.3.12 Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-diselenid-bis(mesityltellurioidid) (62)

0.99 g (2.0 mmol) Mesityltellurioidid (**16**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 10 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltellurioidid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 1.14 g (2 mmol) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-diselenid (**49**), in 20 ml Dichlormethan gelöst, zugeotropft. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 2.06 g (78 %); Fp: 106°C;

EA: C₄₅H₄₈I₂P₂Se₂Te₂, M = 1317.74 g/mol, gefunden: %C 40.10, %H 3.72, berechnet: %C 41.02, %H 3.67;

FT-Raman: 151 cm⁻¹, 110 cm⁻¹;

¹H NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 7.8$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.6$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.5$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 6.8$ ppm (s), Mes-H3; $\delta = 2.7$ ppm (m), 2*H1, 2*H3, Mes-CH₃⁰; $\delta = 2.2$ ppm (s), Mes-CH₃^P; $\delta = 2.0$ ppm (m), 2*H2;

¹³C NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 137.9$ ppm (s), Mes-C2,C6; $\delta = 134.2$ ppm (s), Mes-C4; $\delta = 131.1$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 131.9$ ppm (t), ²J(C,P) = 11.2 Hz, Ph-C2,C6; $\delta = 129.9$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 129.1$ ppm (m), Ph-C3,C5; $\delta = 127.1$ ppm (s), Mes-C3,C5; $\delta = 115.8$ ppm (s), Mes-C1; $\delta = 32.5$ ppm (s), C1,C3; $\delta = 31.1$ ppm (s), Mes-CH₃⁰; $\delta = 21.2$ ppm (s), Mes-CH₃^P; $\delta = 16.8$ ppm (s), C2;

³¹P NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 33.5$ ppm (s), ¹J(P,Se) = 725.7 Hz;

⁷⁷Se NMR (CD₂Cl₂): kein Signal;

^{125}Te NMR (CD_2Cl_2): kein Signal.

4.3.3.13 Darstellung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan-diselenid-bis(mesityltelluriodid) (63)

0.99 g (2.0 mmol) Mesityltelluriodid (**16**) wurden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit 0.51 g (2.0 mmol) Iod, in 10 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Nach 30 min. entsteht Mesityltelluriodid, das die Lösung grün-blau färbt. Über einen Zeitraum von 30 min. wurde die Reaktionslösung zu 1.17 g (2 mmol) 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan-diselenid (**50**), in 20 ml Dichlormethan gelöst, zugetropft. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 2.21 g (83 %); Fp: 129°C;

EA: $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{P}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$, $M = 1331.77$ g/mol, gefunden: %C 41.23, %H 3.70, berechnet: %C 41.49, %H 3.78;

FT-Raman: 132 cm^{-1} , 104 cm^{-1} ;

^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.6$ ppm (m), Ph-H2,H6; $\delta = 7.4$ ppm (m), Ph-H4; $\delta = 7.4$ ppm (m), Ph-H3,H5; $\delta = 6.9$ ppm (s), Mes-H3; $\delta = 2.6$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 2.5$ ppm (m), 2*H1, 2*H4; $\delta = 2.2$ ppm (s), Mes-CH₃^p; $\delta = 1.6$ ppm (m), 2*H2, 2*H3;

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 147.9$ ppm (s), Mes-C2,C6; $\delta = 142.2$ ppm (s), Mes-C4; $\delta = 132.3$ ppm (s), Ph-C4; $\delta = 131.9$ ppm (m), Ph-C2,C6; $\delta = 130.0$ ppm (s), Ph-C1; $\delta = 129.9$ ppm (m), Ph-C3,C5; $\delta = 127.3$ ppm (s), Mes-C3,C5; $\delta = 116.8$ ppm (s), Mes-C1; $\delta = 31.3$ ppm (s), C1,C4; $\delta = 31.1$ ppm (s), Mes-CH₃^o; $\delta = 24.1$ ppm (s), C2,C3; $\delta = 21.1$ ppm (s), Mes-CH₃^p;

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 33.6$ ppm (s), $^1J(\text{P,Se}) = 699.2$ Hz;

^{77}Se NMR (CD_2Cl_2): kein Signal; ^{125}Te NMR (CD_2Cl_2): kein Signal.

5 Verzeichnisse und Tabellen

5.1 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

<i>i</i> Pr ₃ PSe 1	<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSe 2	<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSe 3	<i>t</i> Bu ₃ PSe 4
[(CH ₃) ₂ N] ₃ PSe 5	SeBr ₂ 6	(Ph ₂ P) ₂ CH ₂ dppm 7	(Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄ dppe 8
(Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₂ (<i>c</i>) dpp ^c 9	(Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₂ (<i>t</i>) dpp ^t 10	(Ph ₂ P) ₂ C ₃ H ₆ dppp 11	(Ph ₂ P) ₂ C ₄ H ₈ dppb 12
(C ₆ H ₅) ₂ Te ₂ Ph ₂ Te ₂ 13	(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ Te ₂ Tol ₂ Te ₂ 14	[C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂] ₂ Te ₂ Anis ₂ Te ₂ 15	[C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃] ₂ Te ₂ Mes ₂ Te ₂ 16
<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSeBr ₂ 17	<i>i</i> Pr ₃ PSeTe(Ph)I 18	<i>i</i> Pr ₃ PSeTe(Tol)I 19	<i>i</i> Pr ₃ PSeTe(Anis)I 20
<i>i</i> Pr ₃ PSeTe(Mes)I 21	<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSeTe(Ph)I 22	<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSeTe(Tol)I 23	<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSeTe(Anis)I 24
<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSeTe(Mes)I 25	<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Ph)I 26	<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Tol)I 27	<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Anis)I 28
<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe(Mes)I 29	<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Ph)I 30	<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Tol)I 31	<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Anis)I 32
<i>t</i> Bu ₃ PSeTe(Mes)I 33	[(CH ₃) ₂ N] ₃ PSeTe(Mes)I 34	<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSe[Te(Tol)I] ₂ 35	
<i>i</i> Pr ₃ PSe[Te(Tol)I] ₂ 36	<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSe[Te(Tol)I] ₂ 37	<i>i</i> Pr ₃ PSe[Te(Mes)I] ₂ 38	
<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSe[Te(Mes)I] ₂ 39	<i>i</i> Pr ₃ PSeSeBr ₂ 40	<i>t</i> Bu <i>i</i> Pr ₂ PSeSeBr ₂ 41	

<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeSeBr ₂ 42	<i>t</i> Bu ₃ PSeSeBr ₂ 43	[<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSe] ₂ Te(Mes) 44	
dppmSe ₂ 45	dppeSe ₂ 46	dpp ^c eSe ₂ 47	dpp ^t eSe ₂ 47
dpppSe ₂ 48	dppbSe ₂ 49	dppmSe ₂ Br ₄ 50	dppmSe ₂ I ₄ 51
dppeSe ₂ Br ₄ 53	dppeSe ₂ I ₄ 54	dppmSe ₂ [Te(Mes)I] ₂ 55	dppeSe ₂ [Te(Mes)I] ₂ 56
dppmSe ₂ TeI ₂ 57	dppeSe ₂ TeI ₂ 58	dppmSe ₂ Te(Mes)I 59	dppeSe ₂ Te(Mes)I 60
dpp ^t eSe ₂ [Te(Mes)I] ₂ 61	dpppSe ₂ [Te(Mes)I] ₂ 62	dppbSe ₂ [Te(Mes)I] ₂ 63	
[<i>i</i> Pr ₃ PSeTeI] ⁺ ₂ TeI ₆ ²⁻ 64	[{(Me ₂ N) ₃ PSe ₂ }Te] ²⁺ TeI ₆ ²⁻ 65		
[OP(Ph) ₂ (CH ₂) ₂ (Ph) ₂ POH] ⁺ ½ [TeI ₄] ²⁻ 66	[OP(Ph) ₂ (CH ₂) ₃ (Ph) ₂ POH] ⁺ ½ [TeI ₄] ²⁻ 67		
Tol ₂ TeI ₂ 68	[<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTeMes] ⁺ SbF ₆ ⁻ 69		
[(<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSe) ₂ TeMes] ⁺ SbF ₆ ⁻ 70	[Te ₂ Mes ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻ 71		
[<i>t</i> Bu ₂ <i>i</i> PrPSeTe ₂ Mes ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻ 72	dpp ^c eI ₄ 73	dpp ^t eI ₄ 74	
dpppI ₄ 75	dppbI ₄ 76	(OPPh ₂)(CH ₂) ₄ (Ph ₂ POH) ⁺ I ₃ ⁻ 76a	

5.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

z.B.	zum Beispiel	bzw.	beziehungsweise	z.T.	zum Teil
usw.	und so weiter	u.U.	unter Umständen	ca.	<i>circa</i>
z.Vgl.	zum Vergleich	S.	siehe	s.u.	siehe unten
s.o.	siehe oben	eq.	Äquivalent	aq	in wässriger
Lösung					
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter	<	Winkel	RT	Raumtemperatur
T	Temperatur	θ	Torsionswinkel	h	Stunde
d	Tag	I	Intensität	d()	Abstand
neg.	negativ	AK	Arbeitskreis	$\Delta d()$	Abstandsdifferenz
Fp.	Schmelzpunkt	pos.	positiv	i.d.R.	in der Regel
min	Minute	mmol	Millimol	mmol	Millimol
mbar	Millibar	°	Grad(Winkel)	nm	Nanometer
pm	Picometer	°C	Grad Celsius	v	Schwingung
g	Gramm	ppm	<i>parts per million</i>	M	Molmasse
Hz	Herz	δ	chemische Verschiebung	ml	Milliliter
MHz	Megahertz	m/z	Masse/Ladungs-Quotient	mol	Mol
NMR	Kernresonanz	EA	Elementaranalyse	IR	Infrarot
MS	Massenspektrometrie	FAB	<i>fast atom bombardment</i>	s	Singulett
br	breit	EI	Elektronenstoßionisation	t	Triplett
sa	scharf	d	Dublett	m	Multipllett
sept	Septett	dd	Dublett von Dublett		
Ph	Phenyl	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl	Anis	4-Methoxyphenyl
Tol	4-Methylphenyltert	tert	tertiär	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>i</i> Pr	Isopropyl	L	Ligand	THF	Tetrahydrofuran
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan	dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan		
dpp ^c e	cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen	dpp ^t e	trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen		
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan	dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan		

5.3 Kristallographische Daten

Tabelle 5.3.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*Bu_iPr₂PSe (**2**).

Identification code	morcov	
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₃ P Se	
Formula weight	253.21	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 1285.80(5) pm	α = 90°
	b = 7604.8(3) pm	β = 90°
	c = 1276.58(5) pm	γ = 90°
Volume	1.24827(8) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.347 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.092 mm ⁻¹	
F(000)	528	
Crystal size	0.15 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	3.11 to 27.99°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	21498	
Independent reflections	3001 [R(int) = 0.0427]	
Completeness to theta = 27.99°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8362 and 0.6879	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3001 / 114 / 110	
Goodness-of-fit on F ²	1.130	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0902	
R indices (all data)	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1038	
Absolute structure parameter	0.50(3)	
Largest diff. peak and hole	1119 and -496 e.nm ⁻³	

Table 5.3.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *t*Bu_iPr₂PSe (**2**).

Se-P	212.0(11)	C(1)-C(3)	153.5(8)
P-C(1)	180.1(8)	C(5)-C(7)	149.8(8)
P-C(8)	184.3(4)	C(5)-C(6)	158.4(11)
P-C(5)	194.0(8)	C(8)-C(9)	152.0(10)
C(1)-C(4)	151.6(9)	C(8)-C(10)	153.4(11)
C(1)-C(2)	152.6(10)		
C(1)-P-C(8)	111.7(4)	C(1)-P-Se	116.5(3)
C(1)-P-C(5)	108.4(4)	C(8)-P-Se	111.95(15)
C(8)-P-C(5)	100.3(4)	C(5)-P-Se	106.6(3)

C(4)-C(1)-C(2)	96.9(8)	C(7)-C(5)-C(6)	119.9(8)
C(4)-C(1)-C(3)	109.5(6)	C(7)-C(5)-P	115.7(5)
C(2)-C(1)-C(3)	113.1(9)	C(6)-C(5)-P	105.3(7)
C(4)-C(1)-P	105.6(5)	C(9)-C(8)-C(10)	109.4(4)
C(2)-C(1)-P	119.0(7)	C(9)-C(8)-P	112.5(6)
C(3)-C(1)-P	111.1(5)	C(10)-C(8)-P	111.7(7)

Tabelle 5.3.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*Bu_iPr₂PSeBr₂ (**17**).

Identification code	barbe
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₃ Br ₂ P Se
Formula weight	413.03
Temperature	133(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 755.56(6) pm α = 90° b = 1412.97(12) pm β = 95.837(3)° c = 1351.63(10) pm γ = 90°
Volume	1.4355(2) nm ³
Z	4
Density (calculated)	1.911 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.262 mm ⁻¹
F(000)	808
Crystal size	0.45 x 0.32 x 0.31 mm ³
Theta range for data collection	2.09 to 30.51°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	30282
Independent reflections	4374 [R(int) = 0.0316]
Completeness to theta = 28.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8622 and 0.4793
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4374 / 0 / 134
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0501
R indices (all data)	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0508
Largest diff. peak and hole	703 and -557 e.nm ⁻³

Table 5.3.4 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *t*Bu_iPr₂PSeBr₂ (**17**).

P-C(8)	183.78(16)	Se-Br(2)	264.95(3)
P-C(5)	183.91(16)	Se-Br(1)#1	381.68(3)
P-C(1)	186.37(16)	Br(1)-Br(1)#1	388.02(4)
P-Se	228.67(4)	C(1)-C(3)	153.1(2)
Se-Br(1)	253.64(3)	C(1)-C(2)	153.2(2)

C(1)-C(4)	154.1(2)	C(8)-C(10)	153.1(2)
C(5)-C(6)	153.4(2)	C(8)-C(9)	153.2(2)
C(5)-C(7)	153.7(2)		
C(8)-P-C(5)	112.93(7)	C(3)-C(1)-C(2)	108.72(13)
C(8)-P-C(1)	110.60(7)	C(3)-C(1)-C(4)	107.10(13)
C(5)-P-C(1)	111.24(7)	C(2)-C(1)-C(4)	110.53(13)
C(8)-P-Se	106.72(5)	C(3)-C(1)-P	109.43(11)
C(5)-P-Se	108.57(5)	C(2)-C(1)-P	107.15(11)
C(1)-P-Se	106.44(5)	C(4)-C(1)-P	113.82(11)
P-Se-Br(1)	95.032(12)	C(6)-C(5)-C(7)	108.77(13)
P-Se-Br(2)	97.462(12)	C(6)-C(5)-P	112.87(11)
Br(1)-Se-Br(2)	167.104(9)	C(7)-C(5)-P	113.66(11)
P-Se-Br(1)#1	163.773(12)	C(10)-C(8)-C(9)	110.82(14)
Br(1)-Se-Br(1)#1	72.119(6)	C(10)-C(8)-P	111.93(11)
Br(2)-Se-Br(1)#1	96.086(6)	C(9)-C(8)-P	115.11(11)
Se-Br(1)-Br(1)#1	69.412(7)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x,-y+1,-z+2

Tabelle 5.3.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *i*Pr₃PSeTe(Tol)I (**19**).

Identification code	pansela	
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₈ I P Se Te	
Formula weight	584.81	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 810.99(8) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1321.32(12) pm	$\beta = 90.506(3)^\circ$
	c = 1946.00(18) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2.0852(3) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.863 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.721 mm ⁻¹	
F(000)	1112	
Crystal size	0.26 x 0.19 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	1.86 to 30.53°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	44229	
Independent reflections	6358 [R(int) = 0.0445]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.5051	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	6358 / 0 / 188
Goodness-of-fit on F ²	0.943
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0678
R indices (all data)	R1 = 0.0514, wR2 = 0.0748
Largest diff. peak and hole	2055 and -833 e.nm ⁻³

Tabelle 5.3.6 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *i*Pr₃PSeTe(Tol)I (**19**).

Te-C(10)	211.8(3)	C(4)-C(6)	153.3(4)
Te-Se	277.35(4)	C(7)-C(9)	153.3(4)
Te-I	297.66(4)	C(7)-C(8)	153.4(4)
Se-P	218.32(7)	C(10)-C(15)	138.6(4)
P-C(4)	182.6(3)	C(10)-C(11)	139.1(3)
P-C(7)	182.7(3)	C(11)-C(12)	139.4(4)
P-C(1)	184.2(3)	C(12)-C(13)	139.1(4)
C(1)-C(2)	152.5(4)	C(13)-C(14)	139.4(4)
C(1)-C(3)	152.5(4)	C(13)-C(16)	150.9(4)
C(4)-C(5)	152.2(4)	C(14)-C(15)	139.1(4)
C(10)-Te-Se	90.44(7)	C(5)-C(4)-P	110.72(19)
C(10)-Te-I	92.29(7)	C(9)-C(7)-C(8)	111.7(2)
Se-Te-I	174.247(9)	C(9)-C(7)-P	114.81(19)
P-Se-Te	105.71(2)	C(8)-C(7)-P	112.66(19)
C(4)-P-C(7)	107.44(12)	C(15)-C(10)-C(11)	119.7(2)
C(4)-P-C(1)	107.59(12)	C(15)-C(10)-Te	121.67(19)
C(7)-P-C(1)	114.68(13)	C(11)-C(10)-Te	118.59(19)
C(4)-P-Se	110.22(9)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(3)
C(7)-P-Se	106.49(9)	C(13)-C(12)-C(11)	121.2(2)
C(1)-P-Se	110.37(9)	C(12)-C(13)-C(14)	118.2(2)
C(2)-C(1)-C(3)	111.3(2)	C(12)-C(13)-C(16)	120.3(3)
C(2)-C(1)-P	114.55(19)	C(14)-C(13)-C(16)	121.5(3)
C(3)-C(1)-P	111.78(19)	C(15)-C(14)-C(13)	121.1(3)
C(5)-C(4)-C(6)	110.8(2)	C(10)-C(15)-C(14)	120.1(2)

Tabelle 5.3.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *i*Pr₃PSeTe(Mes)I (**21**).

Identification code	ceapa	
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₂ I P Se Te	
Formula weight	612.87	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 809.61(6) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1414.37(12) pm	$\beta = 91.211(3)^\circ$
	c = 1968.78(16) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2.2539(3) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.806 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.372 mm ⁻¹	
F(000)	1176	
Crystal size	0.16 x 0.16 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.77 to 30.55°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	40429	
Independent reflections	6911 [R(int) = 0.0646]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6220 and 0.4973	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6911 / 0 / 208	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0720	
R indices (all data)	R1 = 0.0760, wR2 = 0.0870	
Largest diff. peak and hole	1559 and -781 e.nm ⁻³	

Table 5.3.8 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *i*Pr₃PSeTe(Tol)I (**21**)

Te-C(10)	213.6(4)	C(7)-C(8)	153.1(5)
Te-Se	277.98(5)	C(7)-C(9)	153.1(5)
Te-I	298.74(4)	C(10)-C(11)	139.4(5)
Se-P	218.25(10)	C(10)-C(15)	140.9(5)
P-C(7)	182.5(4)	C(11)-C(12)	139.5(5)
P-C(4)	182.7(4)	C(11)-C(16)	150.7(5)
P-C(1)	183.6(4)	C(12)-C(13)	138.4(5)
C(1)-C(2)	151.8(6)	C(13)-C(14)	139.6(6)
C(1)-C(3)	153.0(6)	C(13)-C(17)	151.2(6)
C(4)-C(5)	152.5(6)	C(14)-C(15)	139.1(5)
C(4)-C(6)	154.1(6)	C(15)-C(18)	151.3(5)
C(10)-Te-Se	91.01(9)	C(10)-Te-I	93.21(9)

Se-Te-I	173.215(14)	C(9)-C(7)-P	111.7(3)
P-Se-Te	107.40(3)	C(11)-C(10)-C(15)	120.5(3)
C(7)-P-C(4)	106.09(18)	C(11)-C(10)-Te	119.9(3)
C(7)-P-C(1)	108.19(19)	C(15)-C(10)-Te	119.5(3)
C(4)-P-C(1)	115.02(19)	C(10)-C(11)-C(12)	118.8(3)
C(7)-P-Se	110.92(13)	C(10)-C(11)-C(16)	123.2(3)
C(4)-P-Se	106.50(14)	C(12)-C(11)-C(16)	118.0(4)
C(1)-P-Se	110.06(13)	C(13)-C(12)-C(11)	121.9(4)
C(2)-C(1)-C(3)	111.1(4)	C(12)-C(13)-C(14)	118.5(4)
C(2)-C(1)-P	112.6(3)	C(12)-C(13)-C(17)	120.6(4)
C(3)-C(1)-P	114.1(3)	C(14)-C(13)-C(17)	120.9(4)
C(5)-C(4)-C(6)	111.8(3)	C(15)-C(14)-C(13)	121.4(4)
C(5)-C(4)-P	115.1(3)	C(14)-C(15)-C(10)	118.8(4)
C(6)-C(4)-P	112.3(3)	C(14)-C(15)-C(18)	118.0(3)
C(8)-C(7)-C(9)	110.7(3)	C(10)-C(15)-C(18)	123.2(3)
C(8)-C(7)-P	111.4(3)		

Tabelle 5.3.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*BuIPr₂PSeTe(Mes)I (**25**).

Identification code	crin	
Empirical formula	C ₁₉ H ₃₄ I P Se Te	
Formula weight	626.89	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 2723.55(18) pm	α = 90°
	b = 1107.03(8) pm	β = 98.203(3)°
	c = 1577.21(10) pm	γ = 90°
Volume	4.7067(5) nm ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.769 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.190 mm ⁻¹	
F(000)	2416	
Crystal size	0.29 x 0.18 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.51 to 26.37°	
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	75690	
Independent reflections	9606 [R(int) = 0.0295]	
Completeness to theta = 26.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.7387	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9606 / 0 / 435	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0506	

R indices (all data)
Largest diff. peak and hole

R1 = 0.0274, wR2 = 0.0526
1528 and -689 e.nm⁻³

Table 5.3.10 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *t*BuIPr₂PSeTe(Mes)I (**25**).

Te-C(11)	214.7(2)	Te'-C(11')	213.7(3)
Te-Se	286.01(3)	Te'-Se'	288.88(3)
Te-I	292.60(3)	Te'-I'	292.92(3)
Se-P	216.98(7)	Se'-P'	216.98(7)
P-C(4)	184.1(3)	P'-C(1')	184.0(3)
P-C(7)	185.9(3)	P'-C(4')	184.8(3)
P-C(1)	186.0(3)	P'-C(7')	186.1(3)
C(1)-C(2)	151.8(4)	C(1')-C(3')	152.3(4)
C(1)-C(3)	153.7(4)	C(1')-C(2')	153.7(4)
C(4)-C(5)	153.2(4)	C(4')-C(5')	153.0(4)
C(4)-C(6)	153.5(4)	C(4')-C(6')	153.4(4)
C(7)-C(10)	153.8(4)	C(7')-C(8')	152.9(4)
C(7)-C(9)	153.9(4)	C(7')-C(10')	153.8(4)
C(7)-C(8)	154.6(4)	C(7')-C(9')	154.1(4)
C(11)-C(16)	139.9(4)	C(11')-C(12')	140.7(4)
C(11)-C(12)	141.3(4)	C(11')-C(16')	140.9(4)
C(12)-C(13)	139.2(4)	C(12')-C(13')	139.1(4)
C(12)-C(17)	150.0(4)	C(12')-C(17')	150.8(4)
C(13)-C(14)	138.4(4)	C(13')-C(14')	139.2(4)
C(14)-C(15)	138.2(4)	C(14')-C(15')	138.6(4)
C(14)-C(18)	151.4(4)	C(14')-C(18')	151.3(4)
C(15)-C(16)	140.2(4)	C(15')-C(16')	138.7(4)
C(16)-C(19)	150.1(4)	C(16')-C(19')	151.1(4)
C(11)-Te-Se	81.07(7)	C(2)-C(1)-P	113.1(2)
C(11)-Te-I	94.62(7)	C(3)-C(1)-P	110.74(19)
Se-Te-I	175.007(9)	C(5)-C(4)-C(6)	111.5(2)
P-Se-Te	104.80(2)	C(5)-C(4)-P	113.9(2)
C(4)-P-C(7)	114.47(13)	C(6)-C(4)-P	115.22(19)
C(4)-P-C(1)	103.20(12)	C(10)-C(7)-C(9)	109.7(2)
C(7)-P-C(1)	109.30(13)	C(10)-C(7)-C(8)	109.4(2)
C(4)-P-Se	110.02(9)	C(9)-C(7)-C(8)	108.8(2)
C(7)-P-Se	107.96(9)	C(10)-C(7)-P	108.6(2)
C(1)-P-Se	111.90(9)	C(9)-C(7)-P	110.58(19)
C(2)-C(1)-C(3)	110.2(2)	C(8)-C(7)-P	109.77(19)

C(16)-C(11)-C(12)	120.5(2)	C(3')-C(1')-P'	115.5(2)
C(16)-C(11)-Te	120.26(19)	C(2')-C(1')-P'	114.5(2)
C(12)-C(11)-Te	119.3(2)	C(5')-C(4')-C(6')	110.6(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.2(3)	C(5')-C(4')-P'	109.98(19)
C(13)-C(12)-C(17)	118.1(3)	C(6')-C(4')-P'	113.0(2)
C(11)-C(12)-C(17)	123.7(2)	C(8')-C(7')-C(10')	108.6(2)
C(14)-C(13)-C(12)	122.6(3)	C(8')-C(7')-C(9')	110.0(2)
C(15)-C(14)-C(13)	118.0(3)	C(10')-C(7')-C(9')	109.4(2)
C(15)-C(14)-C(18)	121.4(3)	C(8')-C(7')-P'	108.47(19)
C(13)-C(14)-C(18)	120.5(3)	C(10')-C(7')-P'	110.09(19)
C(14)-C(15)-C(16)	122.2(3)	C(9')-C(7')-P'	110.19(19)
C(11)-C(16)-C(15)	118.5(3)	C(12')-C(11')-C(16')	120.4(2)
C(11)-C(16)-C(19)	123.9(2)	C(12')-C(11')-Te'	119.71(19)
C(15)-C(16)-C(19)	117.6(3)	C(16')-C(11')-Te'	119.88(19)
C(11')-Te'-Se'	81.32(6)	C(13')-C(12')-C(11')	118.5(2)
C(11')-Te'-I'	90.72(6)	C(13')-C(12')-C(17')	118.6(2)
Se'-Te'-I'	171.833(9)	C(11')-C(12')-C(17')	122.8(2)
P'-Se'-Te'	105.68(2)	C(12')-C(13')-C(14')	122.1(3)
C(1')-P'-C(4')	104.64(13)	C(15')-C(14')-C(13')	117.9(3)
C(1')-P'-C(7')	112.88(13)	C(15')-C(14')-C(18')	121.1(3)
C(4')-P'-C(7')	110.21(13)	C(13')-C(14')-C(18')	121.0(3)
C(1')-P'-Se'	108.41(9)	C(14')-C(15')-C(16')	122.5(3)
C(4')-P'-Se'	110.59(9)	C(15')-C(16')-C(11')	118.5(3)
C(7')-P'-Se'	109.99(9)	C(15')-C(16')-C(19')	119.0(3)
C(3')-C(1')-C(2')	111.0(2)	C(11')-C(16')-C(19')	122.5(2)

Tabelle 5.3.11 Wasserstoffkontakte für *t*BuPr₂PSeTe(Mes)I (**25**) [pm]/[°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1')-H(1')...I#1	100	310	394.3(3)	142.8
C(8')-H(8'3)...Te'#2	98	319	403.4(3)	145.4
C(4)-H(4)...I'#3	100	313	387.4(3)	132.0
C(5)-H(5A)...I'#3	98	323	390.3(3)	126.9

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x, -y+1/2, z-1/2$ #2 $x, -y+3/2, z-1/2$ #3 $x, -y+1/2, z+1/2$

Tabelle 5.3.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*Bu₂iPrPSeTe(Ph)I (**26**).

Identification code	orhidee	
Empirical formula	C ₁₇ H ₃₀ I P Se Te	
Formula weight	598.84	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 802.38(4) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1760.41(11) pm	$\beta = 91.999(4)^\circ$
	c = 1506.16(8) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2.1262(2) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.871 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.633 mm ⁻¹	
F(000)	1144	
Crystal size	0.22 x 0.17 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	1.78 to 30.03°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 24, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	44038	
Independent reflections	6229 [R(int) = 0.0348]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6102	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6229 / 0 / 198	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0698	
R indices (all data)	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0739	
Largest diff. peak and hole	2360 and -356 e.nm ⁻³	

Table 5.3.13 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *t*Bu₂iPrPSeTe(Ph)I (**26**).

Te-C(12)	212.0(3)	C(5)-C(6)	153.6(4)
Te-Se	281.30(3)	C(5)-C(7)	153.7(4)
Te-I	293.52(3)	C(9)-C(11)	152.5(4)
Se-P	218.36(7)	C(9)-C(10)	154.3(4)
P-C(9)	185.2(3)	C(12)-C(13)	138.2(4)
P-C(1)	187.0(3)	C(12)-C(17)	139.3(4)
P-C(5)	188.4(3)	C(13)-C(14)	138.0(4)
C(1)-C(3)	152.5(5)	C(14)-C(15)	139.5(4)
C(1)-C(2)	153.2(5)	C(15)-C(16)	137.9(4)
C(1)-C(4)	154.5(4)	C(16)-C(17)	138.3(4)
C(5)-C(8)	153.2(4)		
C(12)-Te-Se	88.17(7)	C(12)-Te-I	87.68(7)

Se-Te-I	175.032(9)	C(6)-C(5)-C(7)	109.2(3)
P-Se-Te	105.42(2)	C(8)-C(5)-P	107.81(18)
C(9)-P-C(1)	112.78(14)	C(6)-C(5)-P	109.69(19)
C(9)-P-C(5)	107.77(13)	C(7)-C(5)-P	114.10(19)
C(1)-P-C(5)	112.60(13)	C(11)-C(9)-C(10)	110.3(2)
C(9)-P-Se	107.91(9)	C(11)-C(9)-P	113.7(2)
C(1)-P-Se	105.96(10)	C(10)-C(9)-P	117.1(2)
C(5)-P-Se	109.71(9)	C(13)-C(12)-C(17)	119.3(3)
C(3)-C(1)-C(2)	110.3(3)	C(13)-C(12)-Te	122.3(2)
C(3)-C(1)-C(4)	106.9(3)	C(17)-C(12)-Te	118.4(2)
C(2)-C(1)-C(4)	107.4(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.4(3)
C(3)-C(1)-P	110.4(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.3(3)
C(2)-C(1)-P	111.4(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.4(3)
C(4)-C(1)-P	110.27(19)	C(15)-C(16)-C(17)	120.3(3)
C(8)-C(5)-C(6)	106.8(2)	C(16)-C(17)-C(12)	120.3(3)
C(8)-C(5)-C(7)	109.0(2)		

Tabelle 5.3.14 Wasserstoffkontakte für *t*Bu₂iPrPSeTe(Ph)I (**26**) [pm]/[°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(14)-H(14)...I#1	95	317	390.8(3)	135.5
C(17)-H(17)...Se#2	95	300	393.8(3)	171.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ #2 $-x+2, -y+1, -z+2$ **Tabelle 5.3.15** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*Bu₃PSeTe(Ph)I (**30**).

Identification code	lotus	
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₂ I P Se Te	
Formula weight	612.87	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 825.96(4) pm	$\alpha = 104.765(2)^\circ$
	b = 1200.88(8) pm	$\beta = 98.516(2)^\circ$
	c = 1245.94(8) pm	$\gamma = 108.905(2)^\circ$
Volume	1.09402(11) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.860 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.504 mm ⁻¹	
F(000)	588	
Crystal size	0.26 x 0.24 x 0.18 mm ³	

Theta range for data collection	1.75 to 30.03°
Index ranges	-11<=h<=11, -16<=k<=16, -17<=l<=17
Reflections collected	22962
Independent reflections	6360 [R(int) = 0.0212]
Completeness to theta = 30.00°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6478 and 0.4786
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6360 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.078
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0235, wR2 = 0.0555
R indices (all data)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0570
Largest diff. peak and hole	2719 and -1971 e.nm ⁻³

Table 5.3.16 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *t*Bu₃PSeTe(Ph)I (**30**).

Te-C(13)	212.4(2)	C(5)-C(7)	153.8(5)
Te-Se	289.06(3)	C(5)-C(6)	155.2(4)
Te-I	290.24(3)	C(9)-C(12)	152.8(4)
Se-P	217.62(6)	C(9)-C(11)	153.9(4)
P-C(9)	189.3(3)	C(9)-C(10)	154.1(3)
P-C(5)	189.3(2)	C(13)-C(14)	138.6(3)
P-C(1)	190.4(2)	C(13)-C(18)	139.5(3)
C(1)-C(2)	152.7(4)	C(14)-C(15)	138.9(3)
C(1)-C(4)	153.7(3)	C(15)-C(16)	138.8(4)
C(1)-C(3)	155.1(4)	C(16)-C(17)	137.8(4)
C(5)-C(8)	153.7(4)	C(17)-C(18)	139.1(3)
C(13)-Te-Se	83.67(6)	C(4)-C(1)-P	112.88(16)
C(13)-Te-I	89.40(6)	C(3)-C(1)-P	109.79(17)
Se-Te-I	172.806(8)	C(8)-C(5)-C(7)	106.9(3)
P-Se-Te	112.335(17)	C(8)-C(5)-C(6)	107.4(3)
C(9)-P-C(5)	110.44(14)	C(7)-C(5)-C(6)	109.9(3)
C(9)-P-C(1)	111.15(11)	C(8)-C(5)-P	110.67(19)
C(5)-P-C(1)	110.79(12)	C(7)-C(5)-P	109.4(2)
C(9)-P-Se	107.69(8)	C(6)-C(5)-P	112.47(18)
C(5)-P-Se	111.26(9)	C(12)-C(9)-C(11)	108.3(3)
C(1)-P-Se	105.37(7)	C(12)-C(9)-C(10)	106.1(2)
C(2)-C(1)-C(4)	108.6(2)	C(11)-C(9)-C(10)	109.5(2)
C(2)-C(1)-C(3)	106.6(2)	C(12)-C(9)-P	109.7(2)
C(4)-C(1)-C(3)	108.9(2)	C(11)-C(9)-P	113.2(2)
C(2)-C(1)-P	109.84(18)	C(10)-C(9)-P	109.85(17)

C(14)-C(13)-C(18)	119.9(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.0(2)
C(14)-C(13)-Te	121.34(17)	C(17)-C(16)-C(15)	120.1(2)
C(18)-C(13)-Te	118.70(17)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(2)
C(13)-C(14)-C(15)	120.0(2)	C(17)-C(18)-C(13)	119.7(2)

Tabelle 5.3.17 Wasserstoffkontakte für *t*Bu₃PSeTe(Ph)I (**30**) [pm]/[°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(2)-H(2B)...Se#1	98	309	372.0(3)	123.5
C(3)-H(3A)...I#2	98	319	393.8(3)	134.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z #2 x-1,y-1,z

Tabelle 5.3.18 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [(CH₃)₂N]₃PSeTe(Mes)I (**34**).

Identification code	iasomie
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₉ I N ₃ P Se Te
Formula weight	615.84
Temperature	133(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 787.25(6) pm α = 90° b = 1442.04(10) pm β = 93.641(3)° c = 1933.35(14) pm γ = 90°
Volume	2.1904(3) nm ³
Z	4
Density (calculated)	1.867 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.503 mm ⁻¹
F(000)	1176
Crystal size	0.18 x 0.09 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.76 to 30.53°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	46600
Independent reflections	6706 [R(int) = 0.0457]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7434 and 0.5988
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6706 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0527
R indices (all data)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.0601
Largest diff. peak and hole	934 and -556 e.nm ⁻³

Table 5.3.19 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für [(CH₃)₂N]₃PSeTe(Mes)I (**34**).

Te-C(11)	214.0(3)	N(3)-C(5)	146.1(4)
Te-Se	272.48(3)	N(3)-C(6)	146.3(4)
Te-I	305.96(3)	C(11)-C(16)	139.9(4)
Se-P	219.41(7)	C(11)-C(12)	140.9(4)
Se-Te#1	412.63(4)	C(12)-C(13)	139.7(4)
P-N(2)	162.8(2)	C(12)-C(17)	149.7(4)
P-N(1)	162.9(2)	C(13)-C(14)	138.2(4)
P-N(3)	163.3(2)	C(14)-C(15)	139.1(4)
N(1)-C(2)	145.7(4)	C(14)-C(18)	150.7(4)
N(1)-C(1)	147.0(4)	C(15)-C(16)	139.5(4)
N(2)-C(4)	145.7(4)	C(16)-C(19)	151.7(4)
N(2)-C(3)	146.7(4)		
C(11)-Te-Se	90.74(6)	C(5)-N(3)-C(6)	113.9(2)
C(11)-Te-I	87.11(6)	C(5)-N(3)-P	124.4(2)
Se-Te-I	175.658(10)	C(6)-N(3)-P	119.94(19)
P-Se-Te	104.16(2)	C(16)-C(11)-C(12)	120.4(2)
P-Se-Te#1	92.196(19)	C(16)-C(11)-Te	119.97(19)
Te-Se-Te#1	109.386(9)	C(12)-C(11)-Te	119.59(19)
N(2)-P-N(1)	110.15(12)	C(13)-C(12)-C(11)	118.2(2)
N(2)-P-N(3)	109.59(13)	C(13)-C(12)-C(17)	118.9(2)
N(1)-P-N(3)	105.68(12)	C(11)-C(12)-C(17)	122.9(2)
N(2)-P-Se	110.16(9)	C(14)-C(13)-C(12)	122.5(2)
N(1)-P-Se	107.01(9)	C(13)-C(14)-C(15)	118.1(2)
N(3)-P-Se	114.09(9)	C(13)-C(14)-C(18)	120.2(2)
C(2)-N(1)-C(1)	114.5(2)	C(15)-C(14)-C(18)	121.7(3)
C(2)-N(1)-P	126.1(2)	C(14)-C(15)-C(16)	121.8(3)
C(1)-N(1)-P	118.8(2)	C(15)-C(16)-C(11)	118.9(2)
C(4)-N(2)-C(3)	113.4(2)	C(15)-C(16)-C(19)	118.1(2)
C(4)-N(2)-P	126.67(19)	C(11)-C(16)-C(19)	123.0(2)
C(3)-N(2)-P	119.9(2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y,-z

Tabelle 5.3.20 Wasserstoffkontakte für [(CH₃)₂N]₃PSeTe(Mes)I (**34**) [pm]/[°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

C(1)-H(1A)...I#1 98 319 416.8(3) 173.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z

Tabelle 5.3.21 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *t*Bu₂*i*PrPSe[Te(Tol)I]₂ (**35**).

Identification code	bujor	
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₉ I ₂ P Se Te ₂	
Formula weight	958.49	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 1011.91(6) pm	α = 90°
	b = 2206.84(7) pm	β = 103.726(3)°
	c = 1440.59(8) pm	γ = 90°
Volume	3.1251(3) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.037 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.070 mm ⁻¹	
F(000)	1792	
Crystal size	0.28 x 0.26 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	1.85 to 30.53°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -31 ≤ k ≤ 31, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	33390	
Independent reflections	9488 [R(int) = 0.0256]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.5797	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9488 / 2 / 290	
Goodness-of-fit on F ²	0.996	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0182, wR2 = 0.0382	
R indices (all data)	R1 = 0.0198, wR2 = 0.0386	
Absolute structure parameter	0.013(6)	
Largest diff. peak and hole	674 and -403 e.nm ⁻³	

Table 5.3.22 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *t*Bu₂*i*PrPSe[Te(Tol)I]₂ (**35**).

Te(2)-C(19)	213.7(3)	Se(1)-Te(2)#1	399.99(4)
Te(2)-I(2)	290.37(3)	P(1)-C(1)	185.1(3)
Te(2)-I(1)	297.25(3)	P(1)-C(8)	187.9(2)
Te(2)-Te(1)	317.88(2)	P(1)-C(4)	188.5(2)
Te(1)-C(12)	211.8(2)	C(1)-C(2)	153.0(4)
Te(1)-Se(1)	266.44(3)	C(1)-C(3)	154.7(4)
Se(1)-P(1)	221.69(6)	C(4)-C(6)	152.5(4)
Se(1)-I(2)#1	369.16(4)	C(4)-C(7)	153.1(4)

C(4)-C(5)	154.7(4)	C(15)-C(18)	150.1(4)
C(8)-C(11)	153.8(4)	C(16)-C(17)	138.9(4)
C(8)-C(9)	153.8(4)	C(19)-C(20)	137.7(4)
C(8)-C(10)	154.3(4)	C(19)-C(24)	138.6(4)
C(12)-C(17)	138.6(4)	C(20)-C(21)	140.3(4)
C(12)-C(13)	139.0(4)	C(21)-C(22)	138.1(5)
C(13)-C(14)	139.1(4)	C(22)-C(23)	138.6(4)
C(14)-C(15)	138.8(4)	C(22)-C(25)	152.4(4)
C(15)-C(16)	138.3(4)	C(23)-C(24)	139.8(4)
C(19)-Te(2)-I(2)	90.93(7)	C(5)-C(4)-P(1)	109.74(17)
C(19)-Te(2)-I(1)	89.15(7)	C(11)-C(8)-C(9)	109.5(2)
I(2)-Te(2)-I(1)	178.818(8)	C(11)-C(8)-C(10)	108.8(2)
C(19)-Te(2)-Te(1)	103.12(7)	C(9)-C(8)-C(10)	107.8(2)
I(2)-Te(2)-Te(1)	103.225(7)	C(11)-C(8)-P(1)	109.95(17)
I(1)-Te(2)-Te(1)	75.611(7)	C(9)-C(8)-P(1)	111.58(18)
C(12)-Te(1)-Se(1)	90.28(7)	C(10)-C(8)-P(1)	109.13(18)
C(12)-Te(1)-Te(2)	93.59(7)	C(17)-C(12)-C(13)	119.6(2)
Se(1)-Te(1)-Te(2)	176.135(9)	C(17)-C(12)-Te(1)	119.12(19)
P(1)-Se(1)-Te(1)	106.791(19)	C(13)-C(12)-Te(1)	121.25(19)
P(1)-Se(1)-I(2)#1	163.673(19)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(2)
Te(1)-Se(1)-I(2)#1	89.533(8)	C(15)-C(14)-C(13)	121.1(2)
P(1)-Se(1)-Te(2)#1	119.576(19)	C(16)-C(15)-C(14)	118.4(2)
Te(1)-Se(1)-Te(2)#1	133.577(9)	C(16)-C(15)-C(18)	120.9(3)
I(2)#1-Se(1)-Te(2)#1	44.133(5)	C(14)-C(15)-C(18)	120.7(3)
C(1)-P(1)-C(8)	113.78(12)	C(15)-C(16)-C(17)	121.2(3)
C(1)-P(1)-C(4)	108.07(12)	C(12)-C(17)-C(16)	119.9(2)
C(8)-P(1)-C(4)	113.86(12)	C(20)-C(19)-C(24)	120.4(3)
C(1)-P(1)-Se(1)	107.93(9)	C(20)-C(19)-Te(2)	118.9(2)
C(8)-P(1)-Se(1)	102.47(8)	C(24)-C(19)-Te(2)	120.7(2)
C(4)-P(1)-Se(1)	110.49(8)	C(19)-C(20)-C(21)	119.3(3)
C(2)-C(1)-C(3)	110.3(2)	C(22)-C(21)-C(20)	121.3(3)
C(2)-C(1)-P(1)	113.8(2)	C(21)-C(22)-C(23)	118.5(3)
C(3)-C(1)-P(1)	115.87(19)	C(21)-C(22)-C(25)	120.5(3)
C(6)-C(4)-C(7)	109.6(2)	C(23)-C(22)-C(25)	121.0(3)
C(6)-C(4)-C(5)	107.4(2)	C(22)-C(23)-C(24)	121.0(3)
C(7)-C(4)-C(5)	108.7(2)	C(19)-C(24)-C(23)	119.5(3)
C(6)-C(4)-P(1)	109.31(19)		
C(7)-C(4)-P(1)	112.07(17)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 x,-y,z-1/2

Tabelle 5.3.23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für dpp^ceSe₂ (**47**).

Identification code	narcisa
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ P ₂ Se ₂
Formula weight	554.30
Temperature	133(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 1224.95(16) pm α = 90° b = 1330.58(18) pm β = 90° c = 1418.9(2) pm γ = 90°
Volume	2.3127(5) nm ³
Z	4
Density (calculated)	1.592 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.347 mm ⁻¹
F(000)	1104
Crystal size	0.32 x 0.29 x 0.24 mm ³
Theta range for data collection	2.10 to 30.57°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	45179
Independent reflections	7081 [R(int) = 0.0477]
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6045 and 0.4744
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7081 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F ²	0.964
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0471
R indices (all data)	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0485
Absolute structure parameter	0.007(4)
Largest diff. peak and hole	613 and -239 e.nm ⁻³

Table 5.3.24 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für dpp^ceSe₂ (**47**).

Se(1)-P(1)	210.66(5)	C(3)-C(8)	138.9(2)
Se(2)-P(2)	210.50(5)	C(4)-C(5)	137.9(3)
P(1)-C(1)	180.20(18)	C(5)-C(6)	138.4(3)
P(1)-C(3)	180.85(19)	C(6)-C(7)	137.2(3)
P(1)-C(9)	181.81(19)	C(7)-C(8)	139.2(3)
P(2)-C(2)	180.23(18)	C(9)-C(10)	138.8(3)
P(2)-C(15)	181.15(18)	C(9)-C(14)	139.4(2)
P(2)-C(21)	182.01(19)	C(10)-C(11)	139.1(3)
C(1)-C(2)	133.8(2)	C(11)-C(12)	138.6(3)
C(3)-C(4)	138.6(2)	C(12)-C(13)	137.3(3)

C(13)-C(14)	138.6(3)	C(21)-C(22)	138.8(3)
C(15)-C(20)	138.7(3)	C(21)-C(26)	139.5(3)
C(15)-C(16)	139.1(3)	C(22)-C(23)	138.6(3)
C(16)-C(17)	138.8(3)	C(23)-C(24)	138.0(3)
C(17)-C(18)	138.6(3)	C(24)-C(25)	137.7(3)
C(18)-C(19)	137.4(3)	C(25)-C(26)	139.6(3)
C(19)-C(20)	138.4(3)		
C(1)-P(1)-C(3)	110.36(8)	C(10)-C(9)-P(1)	121.01(14)
C(1)-P(1)-C(9)	100.36(8)	C(14)-C(9)-P(1)	119.42(14)
C(3)-P(1)-C(9)	106.74(8)	C(9)-C(10)-C(11)	120.11(18)
C(1)-P(1)-Se(1)	110.93(6)	C(12)-C(11)-C(10)	120.01(19)
C(3)-P(1)-Se(1)	115.15(6)	C(13)-C(12)-C(11)	119.82(19)
C(9)-P(1)-Se(1)	112.25(6)	C(12)-C(13)-C(14)	120.86(18)
C(2)-P(2)-C(15)	113.59(8)	C(13)-C(14)-C(9)	119.63(18)
C(2)-P(2)-C(21)	101.18(8)	C(20)-C(15)-C(16)	120.29(18)
C(15)-P(2)-C(21)	103.59(8)	C(20)-C(15)-P(2)	120.60(15)
C(2)-P(2)-Se(2)	108.58(6)	C(16)-C(15)-P(2)	118.68(14)
C(15)-P(2)-Se(2)	116.28(6)	C(17)-C(16)-C(15)	119.56(18)
C(21)-P(2)-Se(2)	112.56(6)	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(2)
C(2)-C(1)-P(1)	135.79(16)	C(19)-C(18)-C(17)	120.6(2)
C(1)-C(2)-P(2)	136.42(15)	C(18)-C(19)-C(20)	120.25(19)
C(4)-C(3)-C(8)	120.34(17)	C(19)-C(20)-C(15)	119.59(19)
C(4)-C(3)-P(1)	119.09(13)	C(22)-C(21)-C(26)	120.03(18)
C(8)-C(3)-P(1)	120.56(14)	C(22)-C(21)-P(2)	119.74(14)
C(5)-C(4)-C(3)	119.74(18)	C(26)-C(21)-P(2)	120.19(14)
C(4)-C(5)-C(6)	120.09(19)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(2)
C(7)-C(6)-C(5)	120.44(18)	C(24)-C(23)-C(22)	120.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.11(18)	C(25)-C(24)-C(23)	120.03(19)
C(3)-C(8)-C(7)	119.28(18)	C(24)-C(25)-C(26)	120.6(2)
C(10)-C(9)-C(14)	119.57(17)	C(21)-C(26)-C(25)	119.07(19)

Tabelle 5.3.25 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{dpp}^{\text{I}}\text{eSe}_2 \cdot 1/3\text{CH}_2\text{Cl}_2$. (**48**).

Identification code	toporas
Empirical formula	$\text{C}_{26.33} \text{H}_{22.67} \text{Cl}_{0.67} \text{P}_2 \text{Se}_2$
Formula weight	582.60
Temperature	133(2) K
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1

Unit cell dimensions	a = 879.26(10) pm	$\alpha = 106.136(3)^\circ$
	b = 1234.57(14) pm	$\beta = 97.373(3)^\circ$
	c = 1836.7(2) pm	$\gamma = 98.621(3)^\circ$
Volume	1.8630(4) nm ³	
Z	3	
Density (calculated)	1.558 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.190 mm ⁻¹	
F(000)	870	
Crystal size	0.32 x 0.19 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	1.75 to 30.51°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	37499	
Independent reflections	11300 [R(int) = 0.0215]	
Completeness to theta = 30.00°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6478 and 0.5299	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11300 / 0 / 419	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0633	
R indices (all data)	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0650	
Largest diff. peak and hole	1238 and -1015 e.nm ⁻³	

Table 5.3.26 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für dpp^leSe₂·1/3CH₂Cl₂ (**48**).

Se(1)-P(1)	210.80(4)	C(12)-C(13)	139.2(3)
Se(2)-P(2)	210.66(4)	C(13)-C(14)	138.1(2)
P(1)-C(9)	180.83(15)	C(15)-C(16)	139.3(2)
P(1)-C(3)	181.40(14)	C(15)-C(20)	140.1(2)
P(1)-C(1)	181.67(15)	C(16)-C(17)	139.3(2)
P(2)-C(21)	181.37(15)	C(17)-C(18)	138.8(3)
P(2)-C(2)	181.39(15)	C(18)-C(19)	138.7(3)
P(2)-C(15)	181.50(15)	C(19)-C(20)	138.3(2)
C(1)-C(2)	132.3(2)	C(21)-C(22)	139.8(2)
C(3)-C(8)	139.1(2)	C(21)-C(26)	140.12(19)
C(3)-C(4)	139.7(2)	C(22)-C(23)	139.0(2)
C(4)-C(5)	139.1(2)	C(23)-C(24)	138.6(2)
C(5)-C(6)	138.9(2)	C(24)-C(25)	138.7(2)
C(6)-C(7)	138.5(2)	C(25)-C(26)	139.1(2)
C(7)-C(8)	139.3(2)	Se(3)-P(3)	209.71(5)
C(9)-C(10)	138.9(2)	P(3)-C(9')	180.99(15)
C(9)-C(14)	140.3(2)	P(3)-C(3')	181.25(15)
C(10)-C(11)	139.4(2)	P(3)-C(1')	181.60(16)
C(11)-C(12)	138.1(3)	C(1')-C(1')#1	132.9(3)

C(3')-C(4')	138.9(2)	C(9')-C(14')	139.1(2)
C(3')-C(8')	139.5(2)	C(10')-C(11')	138.7(2)
C(4')-C(5')	139.1(2)	C(11')-C(12')	138.4(3)
C(5')-C(6')	138.4(2)	C(12')-C(13')	136.8(3)
C(6')-C(7')	138.6(2)	C(13')-C(14')	139.4(2)
C(7')-C(8')	139.0(2)	C(99)-Cl	168.9(4)
C(9')-C(10')	139.0(2)		
C(9)-P(1)-C(3)	105.73(7)	C(16)-C(15)-P(2)	122.93(12)
C(9)-P(1)-C(1)	105.75(7)	C(20)-C(15)-P(2)	117.41(12)
C(3)-P(1)-C(1)	104.41(6)	C(17)-C(16)-C(15)	120.01(15)
C(9)-P(1)-Se(1)	111.66(5)	C(18)-C(17)-C(16)	120.04(16)
C(3)-P(1)-Se(1)	114.95(5)	C(19)-C(18)-C(17)	120.04(16)
C(1)-P(1)-Se(1)	113.54(5)	C(20)-C(19)-C(18)	120.40(17)
C(21)-P(2)-C(2)	101.57(7)	C(19)-C(20)-C(15)	119.92(16)
C(21)-P(2)-C(15)	108.71(7)	C(22)-C(21)-C(26)	119.93(13)
C(2)-P(2)-C(15)	103.99(7)	C(22)-C(21)-P(2)	120.04(11)
C(21)-P(2)-Se(2)	114.83(5)	C(26)-C(21)-P(2)	119.94(11)
C(2)-P(2)-Se(2)	115.07(5)	C(23)-C(22)-C(21)	119.55(14)
C(15)-P(2)-Se(2)	111.66(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.41(15)
C(2)-C(1)-P(1)	120.31(11)	C(23)-C(24)-C(25)	120.29(14)
C(1)-C(2)-P(2)	125.13(11)	C(24)-C(25)-C(26)	120.08(14)
C(8)-C(3)-C(4)	120.28(13)	C(25)-C(26)-C(21)	119.75(14)
C(8)-C(3)-P(1)	120.47(11)	C(9')-P(3)-C(3')	105.72(7)
C(4)-C(3)-P(1)	119.24(11)	C(9')-P(3)-C(1')	104.43(7)
C(5)-C(4)-C(3)	119.59(14)	C(3')-P(3)-C(1')	103.42(7)
C(6)-C(5)-C(4)	120.09(15)	C(9')-P(3)-Se(3)	114.86(6)
C(7)-C(6)-C(5)	120.21(15)	C(3')-P(3)-Se(3)	114.51(5)
C(6)-C(7)-C(8)	120.21(15)	C(1')-P(3)-Se(3)	112.75(5)
C(3)-C(8)-C(7)	119.61(14)	C(1')#1-C(1')-P(3)	121.89(18)
C(10)-C(9)-C(14)	119.62(14)	C(4')-C(3')-C(8')	120.00(14)
C(10)-C(9)-P(1)	123.09(12)	C(4')-C(3')-P(3)	120.01(12)
C(14)-C(9)-P(1)	117.15(11)	C(8')-C(3')-P(3)	119.98(12)
C(9)-C(10)-C(11)	119.94(15)	C(3')-C(4')-C(5')	119.69(15)
C(12)-C(11)-C(10)	120.04(16)	C(6')-C(5')-C(4')	120.46(15)
C(11)-C(12)-C(13)	120.36(16)	C(5')-C(6')-C(7')	119.85(15)
C(14)-C(13)-C(12)	119.86(17)	C(6')-C(7')-C(8')	120.27(17)
C(13)-C(14)-C(9)	120.15(15)	C(7')-C(8')-C(3')	119.73(15)
C(16)-C(15)-C(20)	119.59(14)	C(10')-C(9')-C(14')	119.63(14)

C(10')-C(9')-P(3)	121.23(12)	C(13')-C(12')-C(11')	120.32(16)
C(14')-C(9')-P(3)	119.05(12)	C(12')-C(13')-C(14')	120.19(16)
C(11')-C(10')-C(9')	119.86(16)	C(9')-C(14')-C(13')	119.83(15)
C(12')-C(11')-C(10')	120.15(17)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+2,-y+2,-z+2

Tabelle 5.3.27 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für dppeSe₂[Te(Mes)I]₂ (**56**).

Identification code	liliac		
Empirical formula	C ₄₄ H ₄₆ I ₂ P ₂ Se ₂ Te ₂		
Formula weight	1303.67		
Temperature	133(2) K		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁		
Unit cell dimensions	a = 1017.60(6) pm	α= 90°	
	b = 1917.24(12) pm	β= 102.903(3)°	
	c = 1190.25(8) pm	γ = 90°	
Volume	2.2635(2) nm ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.913 Mg/m ³		
Absorption coefficient	4.361 mm ⁻¹		
F(000)	1236		
Crystal size	0.25 x 0.23 x 0.18 mm ³		
Theta range for data collection	1.76 to 30.53°		
Index ranges	-14<=h<=14, -27<=k<=27, -16<=l<=16		
Reflections collected	46435		
Independent reflections	13698 [R(int) = 0.0232]		
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.8291		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	13698 / 1 / 476		
Goodness-of-fit on F ²	0.985		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0607		
R indices (all data)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0629		
Absolute structure parameter	0.408(6)		
Largest diff. peak and hole	1774 and -1159 e.nm ⁻³		

Table 5.3.28 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für dppeSe₂[Te(Mes)I]₂ (**56**).

Te(1)-C(14)	213.2(4)	Se(1)-P(1)	215.13(9)
Te(1)-Se(1)	287.75(4)	Se(1)-I(1')#1	404.32(5)
Te(1)-I(1)	289.61(4)	P(1)-C(2)	180.0(3)
Te(1)-Te(1')#1	415.83(3)	P(1)-C(8)	180.4(3)
I(1)-Te(1')#1	400.35(4)	P(1)-C(1)	182.3(3)

C(1)-C(1')	151.8(4)	Se(1')-P(1')	215.08(9)
C(2)-C(3)	137.4(5)	Se(1')-I(1)#2	414.30(5)
C(2)-C(7)	139.4(5)	P(1')-C(8')	180.4(3)
C(3)-C(4)	139.9(5)	P(1')-C(2')	181.2(3)
C(4)-C(5)	136.7(6)	P(1')-C(1')	183.4(3)
C(5)-C(6)	138.9(6)	C(2')-C(3')	138.8(5)
C(6)-C(7)	138.1(5)	C(2')-C(7')	139.8(5)
C(8)-C(13)	137.0(5)	C(3')-C(4')	138.8(5)
C(8)-C(9)	138.4(4)	C(4')-C(5')	138.8(5)
C(9)-C(10)	138.8(6)	C(5')-C(6')	136.3(6)
C(10)-C(11)	135.9(6)	C(6')-C(7')	139.8(5)
C(11)-C(12)	138.1(6)	C(8')-C(9')	138.5(5)
C(12)-C(13)	140.3(6)	C(8')-C(13')	140.2(5)
C(14)-C(19)	139.6(5)	C(9')-C(10')	138.9(5)
C(14)-C(15)	140.6(5)	C(10')-C(11')	137.6(6)
C(15)-C(16)	138.8(5)	C(11')-C(12')	139.3(6)
C(15)-C(20)	149.6(5)	C(12')-C(13')	139.4(5)
C(16)-C(17)	139.3(5)	C(14')-C(19')	139.6(5)
C(17)-C(18)	138.0(5)	C(14')-C(15')	139.7(5)
C(17)-C(21)	151.3(5)	C(15')-C(16')	140.4(5)
C(18)-C(19)	139.9(5)	C(15')-C(20')	150.5(5)
C(19)-C(22)	151.6(5)	C(16')-C(17')	138.3(6)
Te(1')-C(14')	213.8(3)	C(17')-C(18')	137.2(6)
Te(1')-I(1')	288.69(3)	C(17')-C(21')	151.3(5)
Te(1')-Se(1')	288.74(4)	C(18')-C(19')	140.5(5)
I(1')-Te(1)#2	398.87(4)	C(19')-C(22')	151.0(5)
C(14)-Te(1)-Se(1)	91.51(10)	C(8)-P(1)-C(1)	107.61(16)
C(14)-Te(1)-I(1)	89.85(9)	C(2)-P(1)-Se(1)	110.24(12)
Se(1)-Te(1)-I(1)	172.964(13)	C(8)-P(1)-Se(1)	112.69(11)
C(14)-Te(1)-Te(1')#1	155.37(9)	C(1)-P(1)-Se(1)	113.44(11)
Se(1)-Te(1)-Te(1')#1	111.300(10)	C(1')-C(1)-P(1)	112.5(2)
I(1)-Te(1)-Te(1')#1	66.379(8)	C(3)-C(2)-C(7)	119.5(3)
Te(1)-I(1)-Te(1')#1	72.110(8)	C(3)-C(2)-P(1)	121.1(3)
P(1)-Se(1)-Te(1)	106.32(3)	C(7)-C(2)-P(1)	119.3(3)
P(1)-Se(1)-I(1')#1	119.20(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120.7(3)
Te(1)-Se(1)-I(1')#1	67.996(9)	C(5)-C(4)-C(3)	119.6(4)
C(2)-P(1)-C(8)	107.25(15)	C(4)-C(5)-C(6)	119.8(4)
C(2)-P(1)-C(1)	105.15(15)	C(7)-C(6)-C(5)	120.8(4)

C(6)-C(7)-C(2)	119.4(4)	C(2')-P(1')-Se(1')	109.97(12)
C(13)-C(8)-C(9)	119.4(3)	C(1')-P(1')-Se(1')	111.70(11)
C(13)-C(8)-P(1)	122.8(3)	C(1)-C(1')-P(1')	110.4(2)
C(9)-C(8)-P(1)	117.8(3)	C(3')-C(2')-C(7')	119.6(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(4)	C(3')-C(2')-P(1')	120.5(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.7(4)	C(7')-C(2')-P(1')	120.0(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(4)	C(2')-C(3')-C(4')	120.0(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.1(4)	C(5')-C(4')-C(3')	120.0(4)
C(8)-C(13)-C(12)	119.6(3)	C(6')-C(5')-C(4')	120.5(3)
C(19)-C(14)-C(15)	120.9(3)	C(5')-C(6')-C(7')	120.3(4)
C(19)-C(14)-Te(1)	120.0(3)	C(6')-C(7')-C(2')	119.6(3)
C(15)-C(14)-Te(1)	119.1(3)	C(9')-C(8')-C(13')	118.9(3)
C(16)-C(15)-C(14)	118.3(3)	C(9')-C(8')-P(1')	120.6(3)
C(16)-C(15)-C(20)	118.7(3)	C(13')-C(8')-P(1')	120.4(3)
C(14)-C(15)-C(20)	123.0(3)	C(8')-C(9')-C(10')	120.7(4)
C(15)-C(16)-C(17)	122.3(3)	C(11')-C(10')-C(9')	120.4(3)
C(18)-C(17)-C(16)	117.8(3)	C(10')-C(11')-C(12')	119.7(3)
C(18)-C(17)-C(21)	120.7(4)	C(11')-C(12')-C(13')	120.1(4)
C(16)-C(17)-C(21)	121.5(4)	C(12')-C(13')-C(8')	120.0(3)
C(17)-C(18)-C(19)	122.5(3)	C(19')-C(14')-C(15')	121.6(3)
C(14)-C(19)-C(18)	118.1(3)	C(19')-C(14')-Te(1')	119.0(2)
C(14)-C(19)-C(22)	123.3(3)	C(15')-C(14')-Te(1')	119.4(3)
C(18)-C(19)-C(22)	118.5(3)	C(14')-C(15')-C(16')	118.2(3)
C(14')-Te(1')-I(1')	88.95(9)	C(14')-C(15')-C(20')	123.2(3)
C(14')-Te(1')-Se(1')	89.96(9)	C(16')-C(15')-C(20')	118.6(3)
I(1')-Te(1')-Se(1')	172.549(11)	C(17')-C(16')-C(15')	121.5(4)
Te(1')-I(1')-Te(1)#2	72.430(8)	C(18')-C(17')-C(16')	118.7(3)
P(1')-Se(1')-Te(1')	107.05(3)	C(18')-C(17')-C(21')	120.7(4)
P(1')-Se(1')-I(1)#2	119.70(3)	C(16')-C(17')-C(21')	120.6(4)
Te(1')-Se(1')-I(1)#2	66.673(9)	C(17')-C(18')-C(19')	122.7(4)
C(8')-P(1')-C(2')	107.62(15)	C(14')-C(19')-C(18')	117.2(3)
C(8')-P(1')-C(1')	108.41(15)	C(14')-C(19')-C(22')	123.6(3)
C(2')-P(1')-C(1')	105.32(15)	C(18')-C(19')-C(22')	119.2(3)
C(8')-P(1')-Se(1')	113.44(11)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x-1, y, z$ #2 $x+1, y, z$

Tabelle 5.3.29 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{dppmSe}_2\text{TeI}_2$ (**57**).

Identification code

zambila

Empirical formula	C ₂₅ H ₂₁ I ₂ P ₂ Se ₂ Te
Formula weight	922.68
Temperature	133(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 1308.97(18) pm α = 90° b = 979.02(14) pm β = 103.847(3)° c = 2254.7(3) pm γ = 90°
Volume	2.8054(7) nm ³
Z	4
Density (calculated)	2.185 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.983 mm ⁻¹
F(000)	1708
Crystal size	0.30 x 0.23 x 0.21 mm ³
Theta range for data collection	1.65 to 30.55°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -13 ≤ k ≤ 13, -32 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	52343
Independent reflections	8559 [R(int) = 0.0469]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.5550
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8559 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0893
R indices (all data)	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0932
Largest diff. peak and hole	2457 and -2350 e.nm ⁻³

Table 5.3.30 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für dppmSe₂TeI₂ (**57**).

Te-Se(2)	283.00(4)	C(2)-C(3)	139.7(4)
Te-Se(1)	284.10(5)	C(3)-C(4)	138.1(4)
Te-I(1)	290.67(4)	C(4)-C(5)	137.7(5)
Te-I(2)	291.42(4)	C(5)-C(6)	137.7(5)
Se(1)-P(1)	215.33(8)	C(6)-C(7)	138.9(4)
Se(1)-Se(1)#1	345.42(7)	C(8)-C(13)	138.7(4)
Se(2)-P(2)	214.47(8)	C(8)-C(9)	139.0(4)
Se(2)-I(2)#2	414.98(6)	C(9)-C(10)	138.6(4)
P(1)-C(8)	179.7(3)	C(10)-C(11)	139.1(5)
P(1)-C(2)	179.9(3)	C(11)-C(12)	137.4(5)
P(1)-C(1)	182.7(3)	C(12)-C(13)	139.2(4)
P(2)-C(20)	179.6(3)	C(14)-C(15)	138.6(4)
P(2)-C(14)	179.9(3)	C(14)-C(19)	139.4(4)
P(2)-C(1)	182.1(3)	C(15)-C(16)	138.6(4)
C(2)-C(7)	139.2(4)	C(16)-C(17)	138.6(5)

C(17)-C(18)	139.0(5)	C(21)-C(22)	138.5(5)
C(18)-C(19)	138.4(4)	C(22)-C(23)	138.4(6)
C(20)-C(25)	139.5(4)	C(23)-C(24)	138.5(5)
C(20)-C(21)	139.7(4)	C(24)-C(25)	139.0(4)
Se(2)-Te-Se(1)	86.530(13)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(3)
Se(2)-Te-I(1)	171.378(11)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(3)
Se(1)-Te-I(1)	90.194(12)	C(5)-C(6)-C(7)	119.8(3)
Se(2)-Te-I(2)	88.179(13)	C(6)-C(7)-C(2)	120.1(3)
Se(1)-Te-I(2)	172.002(10)	C(13)-C(8)-C(9)	119.8(3)
I(1)-Te-I(2)	95.863(12)	C(13)-C(8)-P(1)	118.9(2)
P(1)-Se(1)-Te	95.34(2)	C(9)-C(8)-P(1)	121.3(2)
P(1)-Se(1)-Se(1)#1	140.59(2)	C(10)-C(9)-C(8)	119.9(3)
Te-Se(1)-Se(1)#1	121.905(14)	C(9)-C(10)-C(11)	119.9(3)
P(2)-Se(2)-Te	102.86(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(3)
P(2)-Se(2)-I(2)#2	90.09(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.7(3)
Te-Se(2)-I(2)#2	147.280(12)	C(8)-C(13)-C(12)	120.2(3)
C(8)-P(1)-C(2)	107.84(14)	C(15)-C(14)-C(19)	119.7(3)
C(8)-P(1)-C(1)	105.76(12)	C(15)-C(14)-P(2)	122.7(2)
C(2)-P(1)-C(1)	103.53(13)	C(19)-C(14)-P(2)	117.5(2)
C(8)-P(1)-Se(1)	110.85(10)	C(14)-C(15)-C(16)	120.6(3)
C(2)-P(1)-Se(1)	115.44(10)	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(3)
C(1)-P(1)-Se(1)	112.73(9)	C(16)-C(17)-C(18)	119.7(3)
C(20)-P(2)-C(14)	105.54(13)	C(19)-C(18)-C(17)	120.6(3)
C(20)-P(2)-C(1)	109.41(13)	C(18)-C(19)-C(14)	119.5(3)
C(14)-P(2)-C(1)	105.32(13)	C(25)-C(20)-C(21)	120.0(3)
C(20)-P(2)-Se(2)	112.58(10)	C(25)-C(20)-P(2)	120.9(2)
C(14)-P(2)-Se(2)	111.68(9)	C(21)-C(20)-P(2)	119.0(2)
C(1)-P(2)-Se(2)	111.88(9)	C(22)-C(21)-C(20)	119.5(3)
P(2)-C(1)-P(1)	118.61(15)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(3)
C(7)-C(2)-C(3)	119.4(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(3)
C(7)-C(2)-P(1)	119.5(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(3)
C(3)-C(2)-P(1)	121.1(2)	C(24)-C(25)-C(20)	119.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2

Tabelle 5.3.31 Wasserstoffkontakte für dppmSe₂TeI₂ (**57**) [pm]/[°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

C(1)-H(1B)...I(2)#3	99	324	403.6(3)	138.8
C(1)-H(1A)...Se(2)#3	99	316	408.6(3)	155.7
C(4)-H(4)...I(1)#4	95	327	416.5(3)	156.8
C(4)-H(4)...Se(1)#4	95	324	383.6(3)	123.0
C(5)-H(5)...Se(1)#4	95	334	388.5(3)	118.7
C(5)-H(5)...Se(1)#5	95	321	401.8(3)	144.0
C(7)-H(7)...Se(2)#3	95	321	380.2(3)	122.5
C(10)-H(10)...I(1)#1	95	326	398.6(3)	134.9
C(11)-H(11)...I(1)#6	95	325	412.4(3)	153.2
C(15)-H(15)...I(2)#3	95	296	379.8(3)	147.2
C(18)-H(18)...I(1)#2	95	316	380.6(4)	126.4
C(19)-H(19)...I(2)#2	95	330	423.8(3)	171.3
C(22)-H(22)...I(2)#6	95	307	399.3(3)	165.7

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2

#4 -x+1,-y+2,-z #5 x,y+1,z #6 x-1,y,z

Tabelle 5.3.32 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für dppeSe₂TeI₂ (**58**).

Identification code	ghiocel	
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₄ I ₂ P ₂ Se ₂ Te	
Formula weight	1107.56	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 757.13(4) pm	α = 90°
	b = 1313.67(8) pm	β = 101.151(3)°
	c = 1819.04(12) pm	γ = 90°
Volume	1.77509(18) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.072 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.038 mm ⁻¹	
F(000)	1040	
Crystal size	0.29 x 0.28 x 0.24 mm ³	
Theta range for data collection	1.92 to 30.53°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	37457	
Independent reflections	5410 [R(int) = 0.0192]	
Completeness to theta = 30.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.7144	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5410 / 0 / 178	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0170, wR2 = 0.0411	

R indices (all data)
Largest diff. peak and hole

R1 = 0.0192, wR2 = 0.0418
975 and -573 e.nm⁻³

Table 5.3.33 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für dppeSe₂TeI₂ (**58**).

Te(1)-Se(1)	280.371(19)	C(2)-C(3)	139.7(2)
Te(1)-Se(1)#1	280.372(19)	C(3)-C(4)	138.6(2)
Te(1)-I(1)	294.28(2)	C(4)-C(5)	138.3(3)
Te(1)-I(1)#1	294.29(2)	C(5)-C(6)	138.1(3)
Se(1)-P(1)	215.80(4)	C(6)-C(7)	139.1(2)
P(1)-C(8)	179.85(16)	C(8)-C(13)	138.9(2)
P(1)-C(2)	180.35(15)	C(8)-C(9)	139.6(2)
P(1)-C(1)	182.37(15)	C(9)-C(10)	139.0(3)
Cl(1)-C(14)	174.9(2)	C(10)-C(11)	137.5(3)
Cl(2)-C(14)	175.8(2)	C(11)-C(12)	138.4(3)
C(1)-C(1)#2	153.0(3)	C(12)-C(13)	139.1(3)
C(2)-C(7)	139.3(2)		
Se(1)-Te(1)-Se(1)#1	180.0	C(3)-C(2)-P(1)	118.84(12)
Se(1)-Te(1)-I(1)	86.834(5)	C(4)-C(3)-C(2)	119.69(16)
Se(1)#1-Te(1)-I(1)	93.167(5)	C(5)-C(4)-C(3)	120.35(17)
Se(1)-Te(1)-I(1)#1	93.165(5)	C(6)-C(5)-C(4)	120.09(16)
Se(1)#1-Te(1)-I(1)#1	86.833(6)	C(5)-C(6)-C(7)	120.37(17)
I(1)-Te(1)-I(1)#1	180.0	C(6)-C(7)-C(2)	119.54(17)
P(1)-Se(1)-Te(1)	102.735(12)	C(13)-C(8)-C(9)	120.13(15)
C(8)-P(1)-C(2)	108.44(7)	C(13)-C(8)-P(1)	120.53(13)
C(8)-P(1)-C(1)	105.97(7)	C(9)-C(8)-P(1)	119.34(12)
C(2)-P(1)-C(1)	109.70(7)	C(10)-C(9)-C(8)	119.40(18)
C(8)-P(1)-Se(1)	113.29(5)	C(11)-C(10)-C(9)	120.6(2)
C(2)-P(1)-Se(1)	106.89(5)	C(10)-C(11)-C(12)	119.91(17)
C(1)-P(1)-Se(1)	112.49(5)	C(11)-C(12)-C(13)	120.49(19)
C(1)#2-C(1)-P(1)	113.13(13)	C(8)-C(13)-C(12)	119.41(18)
C(7)-C(2)-C(3)	119.94(15)	Cl(1)-C(14)-Cl(2)	112.63(12)
C(7)-C(2)-P(1)	121.17(12)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y,-z #2 -x,-y,-z

Tabelle 5.3.34 Wasserstoffkontakte für dppeSe₂TeI₂ (**58**) [pm]/[°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

C(1)-H(1A)...Se(1)#2	99	317	367.33(15)	113.4
C(1)-H(1A)...Te(1)#3	99	323	393.24(15)	129.4
C(3)-H(3)...Cl(2)#4	95	296	368.96(18)	134.3
C(5)-H(5)...Cl(2)#3	95	287	372.34(19)	149.3
C(7)-H(7)...Cl(1)#5	95	295	366.83(19)	133.2
C(9)-H(9)...I(1)#2	95	312	401.49(19)	158.4
C(11)-H(11)...I(1)#6	95	312	397.95(19)	150.7
C(14)-H(14A)...Se(1)	99	316	401.5(2)	145.5
C(3)-H(3)...Se(1)	95	311	346.42(17)	103.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y,-z #2 -x,-y,-z #3 x-1,y,z #4 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2

#5 -x,-y+1,-z #6 x-1/2,-y+1/2,z-1/2

Tabelle 5.3.35 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{iPr}_3\text{PSeTeI}]^+_2\text{TeI}_6^{2-}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**64**).

Identification code	alun	
Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{I}_8\text{P}_2\text{Se}_2\text{Te}_3$	
Formula weight	1958.28	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 1099.47(8) pm	$\alpha = 90.470(3)^\circ$
	b = 1243.77(10) pm	$\beta = 92.610(3)^\circ$
	c = 1671.12(14) pm	$\gamma = 92.474(3)^\circ$
Volume	2.2806(3) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.852 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.117 mm ⁻¹	
F(000)	1734	
Crystal size	0.18 x 0.17 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.64 to 30.52°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	49396	
Independent reflections	13835 [R(int) = 0.0389]	
Completeness to theta = 30.00°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4625 and 0.3129	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13835 / 91 / 331	
Goodness-of-fit on F ²	1.031	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0827	
R indices (all data)	R1 = 0.0644, wR2 = 0.0950	
Largest diff. peak and hole	3225 and -2254 e.nm ⁻³	

Table 5.3.36 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $[iPr_3PSeTeI]^+_2TeI_6^{2-} \cdot CH_2Cl_2$ (**64**).

Te(1)-Se(1)	256.22(7)	P(1)-C(17)	183.3(7)
Te(1)-I(1)	280.92(6)	P(1)-C(14)	184.3(8)
Te(1)-I(3)	320.45(6)	P(2)-C(24)	183.4(5)
Te(1)-I(8)	335.70(6)	P(2)-C(27)	183.7(6)
Te(2)-Se(2)	257.05(7)	P(2)-C(21)	184.3(6)
Te(2)-I(2)	275.93(5)	C(11)-C(12)	140.6(13)
Te(2)-I(8)	332.12(5)	C(11)-C(13)	155.7(11)
Te(2)-I(7)	333.31(5)	C(14)-C(15)	151.7(12)
Te(2)-Se(2)#1	373.81(7)	C(14)-C(16)	152.3(11)
Te(3)-I(4)	282.52(6)	C(17)-C(18)	152.5(9)
Te(3)-I(6)	284.91(6)	C(17)-C(19)	154.4(9)
Te(3)-I(5)	287.16(6)	C(21)-C(23)	152.7(9)
Te(3)-I(7)	303.70(5)	C(21)-C(22)	153.7(10)
Te(3)-I(8)	306.79(5)	C(24)-C(26)	152.5(8)
Te(3)-I(3)	312.50(6)	C(24)-C(25)	153.4(8)
I(1)-I(2)#1	373.79(6)	C(27)-C(28)	153.3(7)
I(1)-I(5)#2	419.70(6)	C(27)-C(29)	154.2(8)
Se(1)-P(1)	222.62(16)	Cl(1)-C(99)	182.2(15)
Se(2)-P(2)	222.26(14)	Cl(2)-C(99)	173.6(15)
P(1)-C(11)	181.0(8)		
Se(1)-Te(1)-I(1)	94.97(2)	I(4)-Te(3)-I(5)	93.510(18)
Se(1)-Te(1)-I(3)	90.49(2)	I(6)-Te(3)-I(5)	91.457(18)
I(1)-Te(1)-I(3)	173.921(18)	I(4)-Te(3)-I(7)	91.171(14)
Se(1)-Te(1)-I(8)	173.95(2)	I(6)-Te(3)-I(7)	89.048(15)
I(1)-Te(1)-I(8)	90.572(15)	I(5)-Te(3)-I(7)	175.27(2)
I(3)-Te(1)-I(8)	83.859(14)	I(4)-Te(3)-I(8)	88.322(16)
Se(2)-Te(2)-I(2)	94.04(2)	I(6)-Te(3)-I(8)	178.339(18)
Se(2)-Te(2)-I(8)	91.76(2)	I(5)-Te(3)-I(8)	89.996(16)
I(2)-Te(2)-I(8)	174.156(16)	I(7)-Te(3)-I(8)	89.438(14)
Se(2)-Te(2)-I(7)	171.58(2)	I(4)-Te(3)-I(3)	178.326(19)
I(2)-Te(2)-I(7)	93.759(14)	I(6)-Te(3)-I(3)	89.089(17)
I(8)-Te(2)-I(7)	80.414(12)	I(5)-Te(3)-I(3)	87.227(17)
Se(2)-Te(2)-Se(2)#1	100.074(18)	I(7)-Te(3)-I(3)	88.075(15)
I(2)-Te(2)-Se(2)#1	75.330(17)	I(8)-Te(3)-I(3)	90.176(15)
I(8)-Te(2)-Se(2)#1	102.893(16)	Te(1)-I(1)-I(2)#1	79.513(13)
I(7)-Te(2)-Se(2)#1	78.851(14)	Te(1)-I(1)-I(5)#2	122.416(16)
I(4)-Te(3)-I(6)	92.393(18)	I(2)#1-I(1)-I(5)#2	156.555(15)

Te(3)-I(3)-Te(1)	92.286(15)	C(12)-C(11)-C(13)	112.9(9)
Te(3)-I(7)-Te(2)	92.571(13)	C(12)-C(11)-P(1)	119.1(8)
Te(3)-I(8)-Te(2)	92.245(12)	C(13)-C(11)-P(1)	112.2(6)
Te(3)-I(8)-Te(1)	90.422(14)	C(15)-C(14)-C(16)	109.8(8)
Te(2)-I(8)-Te(1)	119.711(14)	C(15)-C(14)-P(1)	111.5(5)
P(1)-Se(1)-Te(1)	104.62(5)	C(16)-C(14)-P(1)	111.4(6)
P(2)-Se(2)-Te(2)	106.14(4)	C(18)-C(17)-C(19)	111.5(5)
C(11)-P(1)-C(17)	117.4(5)	C(18)-C(17)-P(1)	112.1(5)
C(11)-P(1)-C(14)	108.3(5)	C(19)-C(17)-P(1)	112.5(4)
C(17)-P(1)-C(14)	106.4(3)	C(23)-C(21)-C(22)	112.9(6)
C(11)-P(1)-Se(1)	105.5(3)	C(23)-C(21)-P(2)	110.6(4)
C(17)-P(1)-Se(1)	113.52(19)	C(22)-C(21)-P(2)	113.7(5)
C(14)-P(1)-Se(1)	104.8(3)	C(26)-C(24)-C(25)	111.1(5)
C(24)-P(2)-C(27)	109.2(2)	C(26)-C(24)-P(2)	111.5(4)
C(24)-P(2)-C(21)	111.6(3)	C(25)-C(24)-P(2)	109.7(4)
C(27)-P(2)-C(21)	108.8(3)	C(28)-C(27)-C(29)	110.1(5)
C(24)-P(2)-Se(2)	104.15(18)	C(28)-C(27)-P(2)	111.0(4)
C(27)-P(2)-Se(2)	112.20(18)	C(29)-C(27)-P(2)	113.7(4)
C(21)-P(2)-Se(2)	110.8(2)	Cl(2)-C(99)-Cl(1)	113.9(12)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+2,-z #2 -x+1,-y+2,-z+1

Tabelle 5.3.37 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSe}_2]\text{Te}]^{+2}\text{TeI}_6^{2-}$ (**65**).

Identification code	fraga		
Empirical formula	C ₁₂ H ₃₆ I ₆ N ₆ P ₂ Se ₂ Te ₂		
Formula weight	1500.93		
Temperature	133(2) K		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		
Unit cell dimensions	a = 1258.06(14) pm	α= 90°	
	b = 1429.71(16) pm	β= 90°	
	c = 1955.20(12) pm	γ= 90°	
Volume	3.5167(6) nm ³		
Z	4		
Density (calculated)	2.835 Mg/m ³		
Absorption coefficient	9.101 mm ⁻¹		
F(000)	2680		
Crystal size	0.31 x 0.18 x 0.18 mm ³		
Theta range for data collection	1.76 to 30.54°		
Index ranges	-17<=h<=17, -19<=k<=20, -27<=l<=27		
Reflections collected	57596		
Independent reflections	10711 [R(int) = 0.0550]		
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %		

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.2911 and 0.0633
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10711 / 0 / 283
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0576
R indices (all data)	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0600
Absolute structure parameter	0.025(9)
Largest diff. peak and hole	1377 and -1226 e.nm ⁻³

Table 5.3.38 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für [(Me₂N)₃PSe₂Te]⁺²TeI₆²⁻ (**65**).

Te(1)-Se(1)	2.5767(5)	N(2)-C(13)	1.475(6)
Te(1)-Se(2)	2.6003(5)	N(3)-C(16)	1.463(6)
Te(1)-I(3)	3.2622(5)	N(3)-C(15)	1.466(6)
Te(1)-I(6)	3.3316(5)	N(4)-C(21)	1.457(7)
Se(1)-P(1)	2.2292(12)	N(4)-C(22)	1.474(7)
Se(2)-P(2)	2.2252(12)	N(5)-C(23)	1.469(6)
Se(2)-I(2)#1	3.8856(6)	N(5)-C(24)	1.472(6)
P(1)-N(2)	1.619(4)	N(6)-C(26)	1.465(6)
P(1)-N(1)	1.629(4)	N(6)-C(25)	1.467(6)
P(1)-N(3)	1.632(4)	Te(2)-I(1)	2.8584(4)
P(2)-N(5)	1.624(4)	Te(2)-I(5)	2.8707(4)
P(2)-N(6)	1.631(4)	Te(2)-I(4)	2.9086(4)
P(2)-N(4)	1.633(4)	Te(2)-I(2)	2.9719(4)
N(1)-C(12)	1.457(5)	Te(2)-I(6)	3.0432(5)
N(1)-C(11)	1.462(5)	Te(2)-I(3)	3.0532(4)
N(2)-C(14)	1.471(6)	I(1)-I(6)#2	3.8212(5)
Se(1)-Te(1)-Se(2)	94.207(18)	N(1)-P(1)-N(3)	111.98(19)
Se(1)-Te(1)-I(3)	170.666(15)	N(2)-P(1)-Se(1)	106.63(14)
Se(2)-Te(1)-I(3)	92.105(15)	N(1)-P(1)-Se(1)	115.87(14)
Se(1)-Te(1)-I(6)	92.508(15)	N(3)-P(1)-Se(1)	104.57(15)
Se(2)-Te(1)-I(6)	173.285(15)	N(5)-P(2)-N(6)	109.8(2)
I(3)-Te(1)-I(6)	81.229(11)	N(5)-P(2)-N(4)	113.0(2)
P(1)-Se(1)-Te(1)	103.57(3)	N(6)-P(2)-N(4)	104.1(2)
P(2)-Se(2)-Te(1)	99.83(3)	N(5)-P(2)-Se(2)	105.91(15)
P(2)-Se(2)-I(2)#1	137.07(3)	N(6)-P(2)-Se(2)	116.66(14)
Te(1)-Se(2)-I(2)#1	122.263(17)	N(4)-P(2)-Se(2)	107.59(16)
N(2)-P(1)-N(1)	107.11(19)	C(12)-N(1)-C(11)	113.6(4)
N(2)-P(1)-N(3)	110.6(2)	C(12)-N(1)-P(1)	123.1(3)

C(11)-N(1)-P(1)	121.9(3)	I(1)-Te(2)-I(4)	89.523(13)
C(14)-N(2)-C(13)	115.0(4)	I(5)-Te(2)-I(4)	91.661(12)
C(14)-N(2)-P(1)	125.6(3)	I(1)-Te(2)-I(2)	89.761(13)
C(13)-N(2)-P(1)	118.6(3)	I(5)-Te(2)-I(2)	91.457(12)
C(16)-N(3)-C(15)	113.7(4)	I(4)-Te(2)-I(2)	176.810(13)
C(16)-N(3)-P(1)	119.2(3)	I(1)-Te(2)-I(6)	94.224(13)
C(15)-N(3)-P(1)	125.4(3)	I(5)-Te(2)-I(6)	175.004(13)
C(21)-N(4)-C(22)	112.5(4)	I(4)-Te(2)-I(6)	88.252(11)
C(21)-N(4)-P(2)	121.8(4)	I(2)-Te(2)-I(6)	88.701(11)
C(22)-N(4)-P(2)	123.2(4)	I(1)-Te(2)-I(3)	176.170(13)
C(23)-N(5)-C(24)	112.5(4)	I(5)-Te(2)-I(3)	85.489(12)
C(23)-N(5)-P(2)	118.1(3)	I(4)-Te(2)-I(3)	91.404(12)
C(24)-N(5)-P(2)	126.3(3)	I(2)-Te(2)-I(3)	89.513(12)
C(26)-N(6)-C(25)	113.9(4)	I(6)-Te(2)-I(3)	89.519(12)
C(26)-N(6)-P(2)	123.3(3)	Te(2)-I(1)-I(6)#2	179.237(14)
C(25)-N(6)-P(2)	121.4(3)	Te(2)-I(3)-Te(1)	94.571(11)
I(1)-Te(2)-I(5)	90.770(13)	Te(2)-I(6)-Te(1)	93.368(12)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ #2 $x-1/2, -y+3/2, -z+1$

Tabelle 5.3.39 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{OP}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2\text{POH}]^+ \frac{1}{2} [\text{TeI}_4]^{2-} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**66**).

Identification code	lol
Empirical formula	$\text{C}_{54} \text{H}_{54} \text{Cl}_4 \text{I}_4 \text{O}_4 \text{P}_4 \text{Te}$
Formula weight	1667.85
Temperature	133(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbcn
Unit cell dimensions	$a = 1618.09(5) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1722.08(5) \text{ pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 2171.23(6) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$6.0501(3) \text{ nm}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.831 Mg/m^3
Absorption coefficient	2.857 mm^{-1}
F(000)	3208
Crystal size	$0.34 \times 0.27 \times 0.25 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	$1.73 \text{ to } 30.04^\circ$
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22, -24 \leq k \leq 24, -30 \leq l \leq 30$
Reflections collected	120790
Independent reflections	8858 [R(int) = 0.0378]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8017 and 0.7279
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8858 / 1 / 323
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0685
R indices (all data)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0739
Largest diff. peak and hole	1230 and -1107 e.nm ⁻³

Table 5.3.40 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für [OP(Ph)₂(CH₂)₂(Ph)₂POH]⁺ ½ [TeI₄]²⁻ · 2CH₂Cl₂ (**66**).

P(1)-O(1)	152.90(18)	C(23)-C(24)	138.0(4)
P(1)-C(21)	178.7(2)	C(24)-C(25)	137.6(4)
P(1)-C(11)	179.4(3)	C(25)-C(26)	139.1(4)
P(1)-C(1)	180.1(2)	C(31)-C(32)	139.5(4)
P(2)-O(2)	153.0(2)	C(31)-C(36)	139.8(4)
P(2)-C(31)	178.7(3)	C(32)-C(33)	139.2(4)
P(2)-C(41)	179.0(3)	C(33)-C(34)	138.0(4)
P(2)-C(2)	180.3(2)	C(34)-C(35)	137.7(5)
C(1)-C(2)	154.2(3)	C(35)-C(36)	139.4(4)
C(11)-C(16)	138.8(4)	C(41)-C(42)	138.9(4)
C(11)-C(12)	139.8(4)	C(41)-C(46)	139.2(4)
C(12)-C(13)	139.0(4)	C(42)-C(43)	138.7(4)
C(13)-C(14)	138.7(5)	C(43)-C(44)	138.5(5)
C(14)-C(15)	136.1(5)	C(44)-C(45)	137.9(5)
C(15)-C(16)	139.0(4)	C(45)-C(46)	138.7(4)
C(21)-C(22)	139.4(3)	Te(1)-I(2)	295.798(19)
C(21)-C(26)	140.0(3)	Te(1)-I(1)	295.950(19)
C(22)-C(23)	139.0(4)		
O(1)-P(1)-C(21)	110.33(11)	C(31)-P(2)-C(2)	108.32(12)
O(1)-P(1)-C(11)	109.39(12)	C(41)-P(2)-C(2)	110.84(12)
C(21)-P(1)-C(11)	109.54(11)	C(2)-C(1)-P(1)	114.43(17)
O(1)-P(1)-C(1)	111.79(11)	C(1)-C(2)-P(2)	115.83(17)
C(21)-P(1)-C(1)	107.94(12)	C(16)-C(11)-C(12)	119.5(3)
C(11)-P(1)-C(1)	107.78(12)	C(16)-C(11)-P(1)	119.8(2)
O(2)-P(2)-C(31)	109.74(12)	C(12)-C(11)-P(1)	120.7(2)
O(2)-P(2)-C(41)	109.75(12)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)
C(31)-P(2)-C(41)	106.23(11)	C(14)-C(13)-C(12)	119.7(3)
O(2)-P(2)-C(2)	111.79(11)	C(15)-C(14)-C(13)	120.5(3)

C(14)-C(15)-C(16)	120.6(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.4(3)
C(11)-C(16)-C(15)	119.8(3)	C(35)-C(36)-C(31)	118.7(3)
C(22)-C(21)-C(26)	119.9(2)	C(42)-C(41)-C(46)	120.1(2)
C(22)-C(21)-P(1)	121.81(19)	C(42)-C(41)-P(2)	117.5(2)
C(26)-C(21)-P(1)	118.23(19)	C(46)-C(41)-P(2)	122.09(19)
C(23)-C(22)-C(21)	119.6(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)	C(44)-C(43)-C(42)	119.6(3)
C(25)-C(24)-C(23)	120.5(3)	C(45)-C(44)-C(43)	120.5(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.3(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.3(3)
C(25)-C(26)-C(21)	119.4(3)	C(45)-C(46)-C(41)	119.4(3)
C(32)-C(31)-C(36)	120.7(2)	I(2)#1-Te(1)-I(2)	180.000
C(32)-C(31)-P(2)	119.9(2)	I(2)#1-Te(1)-I(1)	91.642(6)
C(36)-C(31)-P(2)	119.1(2)	I(2)-Te(1)-I(1)	88.358(6)
C(33)-C(32)-C(31)	119.5(3)	I(1)-Te(1)-I(1)#1	180.0
C(34)-C(33)-C(32)	119.5(3)		
C(35)-C(34)-C(33)	121.1(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

Tabelle 5.3.41 Wasserstoffkontakte für $[\text{OP}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2\text{POH}]^+ \frac{1}{2} [\text{TeI}_4]^{2-} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**66**) [pm]/[°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(99)-H(99A)...I(2)#2	96	309	383.8(10)	135.9
C(16)-H(16)...I(1)#3	95	317	369.6(3)	116.7
C(44)-H(44)...I(2)#4	95	320	407.1(3)	152.6
C(22)-H(22)...I(1)#1	95	332	391.9(3)	123.1
C(45)-H(45)...I(2)#1	95	335	395.5(3)	123.9
O(2)-H(1)...O(1)	78(5)	167(5)	242.5(3)	165(5)
C(1)-H(1A)...Te(1)	99	322	385.5(2)	123.5
C(1)-H(1A)...I(2)	99	302	395.6(2)	157.9
C(12)-H(12)...I(2)	95	324	397.1(3)	135.2
C(32)-H(32)...I(1)	95	332	426.6(3)	173.7
C(46)-H(46)...I(1)	95	307	399.4(3)	165.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,y,-z+3/2

#3 x+1/2,-y+1/2,-z+1 #4 x,-y+1,z-1/2

Tabelle 5.3.42 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{OP}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_3(\text{Ph})_2\text{POH}]^+ \frac{1}{2} [\text{TeI}_4]^{2-} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**67**)

Identification code	papadie
Empirical formula	$\text{C}_{56} \text{H}_{58} \text{Cl}_{4.58} \text{I}_4 \text{O}_4 \text{P}_4 \text{Te}$
Formula weight	1716.46
Temperature	133(2) K
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 1255.94(16) \text{ pm}$ $\alpha = 65.743(3)^\circ$ $b = 1290.63(18) \text{ pm}$ $\beta = 69.483(3)^\circ$ $c = 1349.49(18) \text{ pm}$ $\gamma = 62.917(3)^\circ$
Volume	$1.7393(4) \text{ nm}^3$
Z	1
Density (calculated)	1.562 Mg/m^3
Absorption coefficient	2.420 mm^{-1}
F(000)	789
Crystal size	$0.12 \times 0.10 \times 0.07 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.69 to 30.54°
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$
Reflections collected	37661
Independent reflections	10547 [R(int) = 0.0583]
Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.7704
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10547 / 7 / 372
Goodness-of-fit on F^2	1.009
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0605$, $wR2 = 0.1708$
R indices (all data)	$R1 = 0.1129$, $wR2 = 0.1959$
Largest diff. peak and hole	3938 and -1043 e.nm^{-3}

Table 5.3.43 Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] für $[\text{OP}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_3(\text{Ph})_2\text{POH}]^+ \frac{1}{2} [\text{TeI}_4]^{2-} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**67**)

I(1)-Te(1)	296.65(5)	C(4)-C(5)	138.2(10)
I(2)-Te(1)	295.54(6)	C(4)-C(9)	139.9(10)
P(1)-O(1)	153.1(4)	C(5)-C(6)	139.1(12)
P(1)-C(4)	177.6(6)	C(6)-C(7)	140.7(14)
P(1)-C(1)	179.3(6)	C(7)-C(8)	133.2(13)
P(1)-C(10)	179.6(6)	C(8)-C(9)	140.5(11)
P(2)-O(2)	152.5(4)	C(10)-C(11)	138.4(8)
P(2)-C(22)	178.8(6)	C(10)-C(15)	140.3(8)
P(2)-C(16)	179.4(6)	C(11)-C(12)	140.5(9)
P(2)-C(3)	179.8(6)	C(12)-C(13)	136.6(10)
C(1)-C(2)	151.9(8)	C(13)-C(14)	140.4(9)
C(2)-C(3)	154.0(8)		

C(14)-C(15)	137.3(9)	C(24)-C(25)	134.7(10)
C(16)-C(21)	138.7(8)	C(25)-C(26)	141.2(10)
C(16)-C(17)	141.7(8)	C(26)-C(27)	134.8(9)
C(17)-C(18)	136.7(10)	C(29)-Cl(1)	164.1(16)
C(18)-C(19)	140.3(9)	C(29)-Cl(2)	171.4(13)
C(19)-C(20)	137.3(10)	C(30)-Cl(4)	161.5(14)
C(20)-C(21)	138.2(10)	C(30)-Cl(3)	167.2(13)
C(22)-C(23)	139.5(8)	Cl(3)-I(2)#2	320.6(4)
C(22)-C(27)	140.4(8)	Cl(3)-I(1)#3	345.9(4)
C(23)-C(24)	140.4(9)	Cl(4)-Cl(5)	226.5(9)
I(2)#1-Te(1)-I(2)	180.0	C(11)-C(10)-P(1)	121.6(5)
I(2)-Te(1)-I(1)#1	89.253(16)	C(15)-C(10)-P(1)	118.4(4)
I(2)-Te(1)-I(1)	90.747(16)	C(10)-C(11)-C(12)	118.7(6)
I(1)#1-Te(1)-I(1)	180.0	C(13)-C(12)-C(11)	121.5(6)
O(1)-P(1)-C(4)	107.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.4(6)
O(1)-P(1)-C(1)	111.4(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(6)
C(4)-P(1)-C(1)	109.6(3)	C(14)-C(15)-C(10)	120.4(6)
O(1)-P(1)-C(10)	111.3(3)	C(21)-C(16)-C(17)	119.7(6)
C(4)-P(1)-C(10)	109.6(3)	C(21)-C(16)-P(2)	122.5(5)
C(1)-P(1)-C(10)	107.6(3)	C(17)-C(16)-P(2)	117.7(5)
O(2)-P(2)-C(22)	109.5(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.1(6)
O(2)-P(2)-C(16)	112.1(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(6)
C(22)-P(2)-C(16)	107.3(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.5(6)
O(2)-P(2)-C(3)	111.6(3)	C(19)-C(20)-C(21)	121.7(6)
C(22)-P(2)-C(3)	107.0(3)	C(20)-C(21)-C(16)	119.1(6)
C(16)-P(2)-C(3)	109.2(3)	C(23)-C(22)-C(27)	119.0(6)
C(2)-C(1)-P(1)	113.7(4)	C(23)-C(22)-P(2)	121.8(5)
C(1)-C(2)-C(3)	111.0(5)	C(27)-C(22)-P(2)	119.1(4)
C(2)-C(3)-P(2)	110.8(4)	C(22)-C(23)-C(24)	119.2(6)
C(5)-C(4)-C(9)	119.0(7)	C(25)-C(24)-C(23)	121.0(6)
C(5)-C(4)-P(1)	120.0(6)	C(24)-C(25)-C(26)	119.6(6)
C(9)-C(4)-P(1)	121.0(5)	C(27)-C(26)-C(25)	120.5(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(9)	C(26)-C(27)-C(22)	120.6(6)
C(5)-C(6)-C(7)	119.8(9)	Cl(1)-C(29)-Cl(2)	120.2(12)
C(8)-C(7)-C(6)	120.2(8)	Cl(4)-C(30)-Cl(3)	114.4(11)
C(7)-C(8)-C(9)	120.7(9)	C(30)-Cl(3)-I(2)#2	118.6(7)
C(4)-C(9)-C(8)	120.0(8)	C(30)-Cl(3)-I(1)#3	158.2(7)
C(11)-C(10)-C(15)	120.0(6)	I(2)#2-Cl(3)-I(1)#3	77.14(9)

C(30)-Cl(4)-Cl(5) 152.3(7)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 x,y,z+1 #3 -x+1,-y+1,-z+1

Tabelle 5.3.44 Wasserstoffkontakte für $[\text{OP}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_3(\text{Ph})_2\text{POH}]^+ \frac{1}{2} [\text{TeI}_4]^{2-} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**67**) [pm]/[°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...I(2)#3	99	314	409.9(6)	163.9
C(3)-H(3A)...Te(1)#2	99	316	411.2(6)	161.0
C(11)-H(11)...I(2)#3	95	329	422.5(6)	167.9
C(14)-H(14)...I(1)#4	95	304	389.6(7)	150.9
C(25)-H(25)...I(2)#5	95	314	389.2(7)	137.2
C(27)-H(27)...I(1)#2	95	312	391.0(6)	141.9
O(2)-H(02)...O(1)#3	83(2)	166(6)	242.8(6)	152(12)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 x,y,z+1 #3 -x+1,-y+1,-z+1

#4 x,y+1,z #5 x-1,y,z+1

Tabelle 5.3.45 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für ToI_2TeI_2 (**68**).

Identification code	violeta	
Empirical formula	$\text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{I}_2 \text{Te}$	
Formula weight	563.65	
Temperature	133(2) K	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 1331.11(12) pm	$\alpha = 99.645(3)^\circ$
	b = 1439.32(12) pm	$\beta = 98.219(3)^\circ$
	c = 1892.71(16) pm	$\gamma = 112.523(3)^\circ$
Volume	3.2157(5) nm ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.328 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.670 mm ⁻¹	
F(000)	2048	
Crystal size	0.19 x 0.18 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.12 to 30.03°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	67531	
Independent reflections	18687 [R(int) = 0.0351]	
Completeness to theta = 30.00°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6366	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	18687 / 0 / 621	

Goodness-of-fit on F^2	0.945
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0279$, $wR2 = 0.0582$
R indices (all data)	$R1 = 0.0484$, $wR2 = 0.0629$
Largest diff. peak and hole	1126 and -1216 e.nm ⁻³

Table 5.3.46 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Tol₂TeI₂ (**68**).

Te(1)-C(11)	213.0(3)	C(24)-C(27)	150.3(5)
Te(1)-C(01)	213.9(3)	C(25)-C(26)	137.6(5)
Te(1)-I(2)	291.94(4)	C(31)-C(32)	138.4(5)
Te(1)-I(1)	292.27(4)	C(31)-C(36)	138.6(5)
Te(1)-I(6)	362.57(4)	C(32)-C(33)	139.0(5)
Te(1)-I(6)#1	371.68(4)	C(33)-C(34)	139.8(6)
I(2)-Te(3)	380.80(4)	C(34)-C(35)	136.6(5)
C(01)-C(06)	136.9(5)	C(34)-C(37)	150.9(5)
C(01)-C(02)	138.5(4)	C(35)-C(36)	138.1(5)
C(02)-C(03)	139.0(4)	Te(3)-C(51)	213.2(3)
C(03)-C(04)	139.2(5)	Te(3)-C(41)	213.9(3)
C(04)-C(05)	139.3(5)	Te(3)-I(5)	285.35(4)
C(04)-C(07)	150.6(5)	Te(3)-I(6)	299.10(4)
C(05)-C(06)	140.7(5)	Te(3)-I(1)#1	368.23(4)
C(11)-C(12)	139.0(4)	C(41)-C(42)	138.7(4)
C(11)-C(16)	139.5(4)	C(41)-C(46)	140.1(4)
C(12)-C(13)	139.4(5)	C(42)-C(43)	139.3(4)
C(13)-C(14)	139.5(4)	C(43)-C(44)	138.8(5)
C(14)-C(15)	140.0(4)	C(44)-C(45)	139.1(5)
C(14)-C(17)	149.7(4)	C(44)-C(47)	150.1(4)
C(15)-C(16)	138.6(4)	C(45)-C(46)	138.7(4)
Te(2)-C(31)	212.7(3)	C(51)-C(56)	138.8(5)
Te(2)-C(21)	213.2(3)	C(51)-C(52)	139.2(5)
Te(2)-I(3)	284.13(4)	C(52)-C(53)	138.3(5)
Te(2)-I(4)	302.31(4)	C(53)-C(54)	139.1(5)
Te(2)-I(7)#2	365.42(4)	C(54)-C(55)	139.2(5)
Te(2)-I(8)	385.85(5)	C(54)-C(57)	150.2(5)
I(4)-Te(4)	366.23(4)	C(55)-C(56)	138.4(5)
C(21)-C(26)	138.1(5)	Te(4)-C(61)	212.4(3)
C(21)-C(22)	139.4(4)	Te(4)-C(71)	213.5(3)
C(22)-C(23)	138.4(5)	Te(4)-I(8)	289.09(4)
C(23)-C(24)	137.5(5)	Te(4)-I(7)	294.40(4)
C(24)-C(25)	139.7(5)	Te(4)-I(4)#2	365.06(4)

C(61)-C(62)	137.6(4)	C(71)-C(76)	138.7(4)
C(61)-C(66)	140.7(4)	C(71)-C(72)	139.4(5)
C(62)-C(63)	138.4(5)	C(72)-C(73)	139.7(5)
C(63)-C(64)	139.7(5)	C(73)-C(74)	138.6(5)
C(64)-C(65)	138.9(5)	C(74)-C(75)	140.9(5)
C(64)-C(67)	151.3(5)	C(74)-C(77)	150.5(5)
C(65)-C(66)	137.9(5)	C(75)-C(76)	139.3(4)
C(11)-Te(1)-C(01)	97.41(12)	C(13)-C(14)-C(15)	118.0(3)
C(11)-Te(1)-I(2)	90.62(9)	C(13)-C(14)-C(17)	121.4(3)
C(01)-Te(1)-I(2)	90.95(9)	C(15)-C(14)-C(17)	120.7(3)
C(11)-Te(1)-I(1)	89.95(9)	C(16)-C(15)-C(14)	121.2(3)
C(01)-Te(1)-I(1)	93.14(9)	C(15)-C(16)-C(11)	119.8(3)
I(2)-Te(1)-I(1)	175.755(10)	C(31)-Te(2)-C(21)	95.01(13)
C(11)-Te(1)-I(6)	88.62(9)	C(31)-Te(2)-I(3)	92.67(9)
C(01)-Te(1)-I(6)	171.14(9)	C(21)-Te(2)-I(3)	93.23(9)
I(2)-Te(1)-I(6)	82.468(10)	C(31)-Te(2)-I(4)	90.04(9)
I(1)-Te(1)-I(6)	93.341(10)	C(21)-Te(2)-I(4)	89.69(9)
C(11)-Te(1)-I(6)#1	171.39(9)	I(3)-Te(2)-I(4)	175.818(11)
C(01)-Te(1)-I(6)#1	91.13(9)	C(31)-Te(2)-I(7)#2	176.79(10)
I(2)-Te(1)-I(6)#1	88.187(10)	C(21)-Te(2)-I(7)#2	85.03(9)
I(1)-Te(1)-I(6)#1	90.623(11)	I(3)-Te(2)-I(7)#2	90.533(11)
I(6)-Te(1)-I(6)#1	82.769(8)	I(4)-Te(2)-I(7)#2	86.742(10)
Te(1)-I(2)-Te(3)	98.178(10)	C(31)-Te(2)-I(8)	94.60(9)
C(06)-C(01)-C(02)	121.2(3)	C(21)-Te(2)-I(8)	167.99(9)
C(06)-C(01)-Te(1)	121.8(2)	I(3)-Te(2)-I(8)	93.497(10)
C(02)-C(01)-Te(1)	117.0(2)	I(4)-Te(2)-I(8)	83.112(10)
C(01)-C(02)-C(03)	119.2(3)	I(7)#2-Te(2)-I(8)	84.969(9)
C(02)-C(03)-C(04)	121.2(3)	Te(2)-I(4)-Te(4)	95.068(10)
C(03)-C(04)-C(05)	118.3(3)	C(26)-C(21)-C(22)	119.9(3)
C(03)-C(04)-C(07)	120.4(3)	C(26)-C(21)-Te(2)	119.4(2)
C(05)-C(04)-C(07)	121.2(3)	C(22)-C(21)-Te(2)	120.6(2)
C(04)-C(05)-C(06)	120.7(3)	C(23)-C(22)-C(21)	118.5(3)
C(01)-C(06)-C(05)	119.3(3)	C(24)-C(23)-C(22)	122.3(3)
C(12)-C(11)-C(16)	120.1(3)	C(23)-C(24)-C(25)	118.2(3)
C(12)-C(11)-Te(1)	121.6(2)	C(23)-C(24)-C(27)	122.1(4)
C(16)-C(11)-Te(1)	118.2(2)	C(25)-C(24)-C(27)	119.7(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119.3(3)	C(26)-C(25)-C(24)	120.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.6(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.5(3)

C(32)-C(31)-C(36)	120.0(3)	C(53)-C(52)-C(51)	118.7(3)
C(32)-C(31)-Te(2)	121.3(3)	C(52)-C(53)-C(54)	122.1(3)
C(36)-C(31)-Te(2)	118.7(3)	C(53)-C(54)-C(55)	117.6(3)
C(31)-C(32)-C(33)	119.4(4)	C(53)-C(54)-C(57)	121.2(3)
C(32)-C(33)-C(34)	120.9(4)	C(55)-C(54)-C(57)	121.1(3)
C(35)-C(34)-C(33)	118.1(3)	C(56)-C(55)-C(54)	121.6(3)
C(35)-C(34)-C(37)	120.8(4)	C(55)-C(56)-C(51)	119.2(3)
C(33)-C(34)-C(37)	121.1(4)	C(61)-Te(4)-C(71)	94.68(12)
C(34)-C(35)-C(36)	122.1(3)	C(61)-Te(4)-I(8)	91.60(9)
C(35)-C(36)-C(31)	119.4(4)	C(71)-Te(4)-I(8)	91.19(9)
C(51)-Te(3)-C(41)	94.09(12)	C(61)-Te(4)-I(7)	91.87(9)
C(51)-Te(3)-I(5)	91.34(9)	C(71)-Te(4)-I(7)	90.48(9)
C(41)-Te(3)-I(5)	92.75(9)	I(8)-Te(4)-I(7)	176.018(10)
C(51)-Te(3)-I(6)	90.23(9)	C(61)-Te(4)-I(4)#2	89.87(9)
C(41)-Te(3)-I(6)	90.16(9)	C(71)-Te(4)-I(4)#2	175.24(9)
I(5)-Te(3)-I(6)	176.587(11)	I(8)-Te(4)-I(4)#2	90.065(10)
C(51)-Te(3)-I(1)#1	178.24(9)	I(7)-Te(4)-I(4)#2	87.980(10)
C(41)-Te(3)-I(1)#1	84.22(9)	C(61)-Te(4)-I(4)	177.64(9)
I(5)-Te(3)-I(1)#1	88.294(10)	C(71)-Te(4)-I(4)	87.67(9)
I(6)-Te(3)-I(1)#1	90.228(10)	I(8)-Te(4)-I(4)	88.537(10)
C(51)-Te(3)-I(2)	91.04(9)	I(7)-Te(4)-I(4)	87.921(9)
C(41)-Te(3)-I(2)	167.55(9)	I(4)#2-Te(4)-I(4)	87.768(8)
I(5)-Te(3)-I(2)	98.469(10)	Te(4)-I(8)-Te(2)	93.243(10)
I(6)-Te(3)-I(2)	78.470(10)	C(62)-C(61)-C(66)	119.9(3)
I(1)#1-Te(3)-I(2)	90.715(9)	C(62)-C(61)-Te(4)	120.0(2)
Te(3)-I(6)-Te(1)	100.880(10)	C(66)-C(61)-Te(4)	120.0(2)
C(42)-C(41)-C(46)	121.1(3)	C(61)-C(62)-C(63)	119.8(3)
C(42)-C(41)-Te(3)	119.2(2)	C(62)-C(63)-C(64)	121.3(3)
C(46)-C(41)-Te(3)	119.7(2)	C(65)-C(64)-C(63)	117.9(3)
C(41)-C(42)-C(43)	119.0(3)	C(65)-C(64)-C(67)	120.5(3)
C(44)-C(43)-C(42)	121.6(3)	C(63)-C(64)-C(67)	121.6(3)
C(43)-C(44)-C(45)	117.9(3)	C(66)-C(65)-C(64)	121.6(3)
C(43)-C(44)-C(47)	120.7(3)	C(65)-C(66)-C(61)	119.2(3)
C(45)-C(44)-C(47)	121.3(3)	C(76)-C(71)-C(72)	120.8(3)
C(46)-C(45)-C(44)	122.4(3)	C(76)-C(71)-Te(4)	118.0(2)
C(45)-C(46)-C(41)	118.1(3)	C(72)-C(71)-Te(4)	121.1(2)
C(56)-C(51)-C(52)	120.6(3)	C(71)-C(72)-C(73)	118.6(3)
C(56)-C(51)-Te(3)	119.6(2)	C(74)-C(73)-C(72)	122.2(3)
C(52)-C(51)-Te(3)	119.7(3)	C(73)-C(74)-C(75)	117.8(3)

C(73)-C(74)-C(77)	122.0(3)	C(76)-C(75)-C(74)	120.9(3)
C(75)-C(74)-C(77)	120.1(3)	C(71)-C(76)-C(75)	119.6(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 -x+1,-y+2,-z+1

Tabelle 5.3.47 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (OPPh₂)(CH₂)₄(Ph₂POH)⁺I₃⁻ (**76a**).

Identification code	petala
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₉ I ₃ O ₂ P ₂
Formula weight	840.15
Temperature	133(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 2322.65(14) pm α = 90° b = 1587.09(18) pm β = 106.501(6)° c = 1721.5(2) pm γ = 90°
Volume	6.0847(11) nm ³
Z	8
Density (calculated)	1.834 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.210 mm ⁻¹
F(000)	3216
Crystal size	0.23 x 0.20 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	0.91 to 30.54°
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 33, -22 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	129875
Independent reflections	18578 [R(int) = 0.0778]
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.5776
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18578 / 0 / 663
Goodness-of-fit on F ²	0.889
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0820
R indices (all data)	R1 = 0.1081, wR2 = 0.0994
Largest diff. peak and hole	1858 and -986 e.nm ⁻³

Table 5.3.48 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für (OPPh₂)(CH₂)₄(Ph₂POH)⁺I₃⁻ (**76a**).

I(1)-I(3)	290.79(6)	P(1)-C(1)	179.8(4)
I(1)-I(2)	2.9085(6)	P(2)-O(2)	152.8(3)
I(4)-I(5)	290.04(6)	P(2)-C(41)	179.4(4)
I(4)-I(6)	290.30(6)	P(2)-C(31)	179.5(4)
P(1)-O(1)	152.1(3)	P(2)-C(4)	179.6(4)
P(1)-C(21)	179.1(4)	P(3)-O(3)	152.5(3)
P(1)-C(11)	179.4(5)	P(3)-C(5)	178.4(4)

P(3)-C(61)	178.6(4)	C(43)-C(44)	137.5(6)
P(3)-C(51)	178.8(4)	C(44)-C(45)	137.7(7)
P(4)-O(4)	152.4(3)	C(45)-C(46)	138.6(6)
P(4)-C(7)	178.1(4)	C(51)-C(52)	138.2(6)
P(4)-C(71)	179.8(5)	C(51)-C(56)	139.1(6)
P(4)-C(81)	179.8(4)	C(52)-C(53)	139.2(7)
C(1)-C(2)	153.7(5)	C(53)-C(54)	136.3(7)
C(2)-C(3)	151.8(5)	C(54)-C(55)	137.0(7)
C(3)-C(4)	154.0(5)	C(55)-C(56)	139.4(6)
C(5)-C(6)	153.7(5)	C(61)-C(62)	138.7(6)
C(7)-C(8)	153.7(5)	C(61)-C(66)	140.6(6)
C(11)-C(12)	138.6(6)	C(62)-C(63)	139.8(6)
C(11)-C(16)	139.2(6)	C(63)-C(64)	137.5(6)
C(12)-C(13)	138.6(6)	C(64)-C(65)	137.5(6)
C(13)-C(14)	138.2(7)	C(65)-C(66)	137.7(6)
C(14)-C(15)	137.4(8)	C(71)-C(72)	138.8(6)
C(15)-C(16)	138.5(7)	C(71)-C(76)	139.7(6)
C(21)-C(22)	138.4(5)	C(72)-C(73)	138.1(6)
C(21)-C(26)	140.5(6)	C(73)-C(74)	136.4(7)
C(22)-C(23)	138.7(6)	C(74)-C(75)	139.0(7)
C(23)-C(24)	138.6(6)	C(75)-C(76)	138.2(7)
C(24)-C(25)	136.0(6)	C(81)-C(82)	138.9(6)
C(25)-C(26)	138.0(6)	C(81)-C(86)	139.0(5)
C(31)-C(32)	139.1(6)	C(82)-C(83)	138.9(6)
C(31)-C(36)	139.3(6)	C(83)-C(84)	135.7(6)
C(32)-C(33)	139.2(6)	C(84)-C(85)	137.9(6)
C(33)-C(34)	136.9(7)	C(85)-C(86)	139.6(6)
C(34)-C(35)	137.2(7)	I(6')-I(4')	292.0(10)
C(35)-C(36)	140.0(7)	I(4')-I(5')	289.4(9)
C(41)-C(46)	138.9(5)	I(2')-I(1')	288.7(9)
C(41)-C(42)	140.3(6)	I(1')-I(3')	288.8(9)
C(42)-C(43)	138.9(6)		
I(3)-I(1)-I(2)	175.619(13)	C(21)-P(1)-C(1)	108.09(19)
I(5)-I(4)-I(6)	179.597(17)	C(11)-P(1)-C(1)	108.80(19)
O(1)-P(1)-C(21)	111.05(18)	O(2)-P(2)-C(41)	111.63(18)
O(1)-P(1)-C(11)	107.70(18)	O(2)-P(2)-C(31)	107.53(19)
C(21)-P(1)-C(11)	108.7(2)	C(41)-P(2)-C(31)	109.9(2)
O(1)-P(1)-C(1)	112.4(2)	O(2)-P(2)-C(4)	111.8(2)

C(41)-P(2)-C(4)	108.30(19)	C(31)-C(32)-C(33)	119.4(4)
C(31)-P(2)-C(4)	107.6(2)	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(5)
O(3)-P(3)-C(5)	112.1(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119.9(5)
O(3)-P(3)-C(61)	110.93(18)	C(34)-C(35)-C(36)	121.3(5)
C(5)-P(3)-C(61)	108.93(19)	C(31)-C(36)-C(35)	118.1(5)
O(3)-P(3)-C(51)	107.56(19)	C(46)-C(41)-C(42)	119.6(4)
C(5)-P(3)-C(51)	107.63(19)	C(46)-C(41)-P(2)	123.0(3)
C(61)-P(3)-C(51)	109.6(2)	C(42)-C(41)-P(2)	117.5(3)
O(4)-P(4)-C(7)	111.8(2)	C(43)-C(42)-C(41)	119.2(4)
O(4)-P(4)-C(71)	107.50(19)	C(44)-C(43)-C(42)	120.3(4)
C(7)-P(4)-C(71)	108.9(2)	C(43)-C(44)-C(45)	121.0(4)
O(4)-P(4)-C(81)	111.41(18)	C(44)-C(45)-C(46)	119.4(4)
C(7)-P(4)-C(81)	108.27(19)	C(45)-C(46)-C(41)	120.5(4)
C(71)-P(4)-C(81)	108.9(2)	C(52)-C(51)-C(56)	119.2(4)
C(2)-C(1)-P(1)	112.3(3)	C(52)-C(51)-P(3)	120.4(4)
C(3)-C(2)-C(1)	111.5(3)	C(56)-C(51)-P(3)	120.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)	111.4(3)	C(51)-C(52)-C(53)	120.4(5)
C(3)-C(4)-P(2)	111.7(3)	C(54)-C(53)-C(52)	120.0(5)
C(6)-C(5)-P(3)	112.2(3)	C(53)-C(54)-C(55)	120.6(5)
C(8)-C(7)-P(4)	113.5(3)	C(54)-C(55)-C(56)	120.2(5)
C(12)-C(11)-C(16)	119.4(4)	C(51)-C(56)-C(55)	119.7(4)
C(12)-C(11)-P(1)	122.2(3)	C(62)-C(61)-C(66)	119.1(4)
C(16)-C(11)-P(1)	118.4(3)	C(62)-C(61)-P(3)	122.6(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.1(4)	C(66)-C(61)-P(3)	118.3(3)
C(14)-C(13)-C(12)	119.7(5)	C(61)-C(62)-C(63)	120.1(4)
C(15)-C(14)-C(13)	120.9(5)	C(64)-C(63)-C(62)	119.9(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.4(5)	C(65)-C(64)-C(63)	120.3(4)
C(15)-C(16)-C(11)	120.5(5)	C(64)-C(65)-C(66)	120.7(4)
C(22)-C(21)-C(26)	119.0(4)	C(65)-C(66)-C(61)	119.9(4)
C(22)-C(21)-P(1)	123.0(3)	C(72)-C(71)-C(76)	119.6(4)
C(26)-C(21)-P(1)	117.9(3)	C(72)-C(71)-P(4)	121.8(3)
C(21)-C(22)-C(23)	119.7(4)	C(76)-C(71)-P(4)	118.6(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.5(4)	C(73)-C(72)-C(71)	119.6(4)
C(25)-C(24)-C(23)	120.2(4)	C(74)-C(73)-C(72)	120.7(5)
C(24)-C(25)-C(26)	120.2(4)	C(73)-C(74)-C(75)	120.6(5)
C(25)-C(26)-C(21)	120.4(4)	C(76)-C(75)-C(74)	119.3(5)
C(32)-C(31)-C(36)	120.6(4)	C(75)-C(76)-C(71)	120.1(5)
C(32)-C(31)-P(2)	120.5(3)	C(82)-C(81)-C(86)	119.7(4)
C(36)-C(31)-P(2)	118.8(4)	C(82)-C(81)-P(4)	117.8(3)

C(86)-C(81)-P(4)	122.6(3)	C(84)-C(85)-C(86)	120.1(4)
C(81)-C(82)-C(83)	120.1(4)	C(81)-C(86)-C(85)	119.2(4)
C(84)-C(83)-C(82)	120.2(4)	I(5')-I(4')-I(6')	174.0(3)
C(83)-C(84)-C(85)	120.7(4)	I(2')-I(1')-I(3')	178.7(3)

5.4 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin-New York, 91-100. Aufl., **1985**.
- [2] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 5. Aufl., **1984**.
- [3] V. C. Ewing, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1963**, 59, 1241.
- [4] J. W. George, N. Katsaros, K. J. Wynne, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 903.
- [5] N. Katsaros, J. W. George, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 759.
- [6] I. C. Bowater, R. D. Brown, F. R. Burdon, *J. Mol. Spectr.*, **1968**, 28, 454.
- [7] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, 5, 264.
- [8] H. Krebs, *Angew. Chem.*, **1953**, 65, 293.
- [9] W. E. Dasent, *Non-Existent Compounds*, M. Decker, New York, **1965**.
- [10] (a) T. Klapötke, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 234; (b) J. Passmore, in: R. Steudel (Ed.), *Studies in Inorganic Chemistry*, **1992**, 14, 373.
- [11] (a) J. Passmore, P. Taylor, T. K. Whidden, P. S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 689; (b) J. Passmore, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 804; (c) J. P. Johnson, M. P. Murchie, J. Passmore, M. Tajik, P. S. White, C.-M. Wong, *Can. J. Chem.*, **1987**, 65, 2744.
- [12] (a) W.-W. du Mont, in: S. Oae(Ed.), *Review On Heteroatom Chemistry*, MYU, Tokyo, **1988**, 138; (b) W.-W. du Mont, *Main Group Chem. News, Vol. 2*, **1994**, 3, 18.
- [13] W.-W. du Mont, A. Martens-von Salzen, F. Ruthe, E. Seppälä, G. Mugesh, F. Devillanova, V. Lippolis, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 643, 14.
- [14] (a) G. Y. Chao, J. D. McCullough, *Acta Cryst.*, **1961**, 14, 940; (b) H. Hope, J. D. McCullough, *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 806; (c) H. Maddox, J. D. McCullough, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 522.
- [15] (a) T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 2292; (b) T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, **1965**, 19, 2000; (c) O. Holmesland, C. Rommtng, *Acta Chem. Scand.*, **1966**, 20, 2601.
- [16] H. A. Bent, *Chem. Rev.*, **1968**, 68, 590.
- [17] F. Christiani, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6315.
- [18] F. Bigoli, A. M. Pellinghelli, P. Deplano, F. A. Devillanova, V. Lippolis, L. M. Mercuri, E. F. Trogu, *Gazz. Chim. Ital.*, **1994**, 124, 445.

- [19] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, F. Lelj, V. Lippolis, G. Verani, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3122.
- [20] C. Thöne, P. G. Jones, *Acta Cryst.*, **1996**, C52, 1084.
- [21] P. G. Jones, C. Thöne, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 181, 291.
- [22] P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Ztg.*, **1991**, 115, 366.
- [23] (a) C. Druckenbrodt, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **2000**; (b) C. G. Daniliuc, *Unveröffentlichte Arbeit*.
- [24] L. S. D. Glasser, L. Ingram, M. G. King, G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1969**, 3329.
- [25] M. Bätcher, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1989**.
- [26] R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 771.
- [27] D. J. Williams, K. J. Wynne, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1449.
- [28] J. Jeske, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1997**.
- [29] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4499.
- [30] J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 385.
- [31] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 4201.
- [32] E. Krawczyk, A. Skowronska, *Phosphorus, Sulfur & Silicon*, **1990**, 51, 329.
- [33] E. Seppälä, F. Ruthe, J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 1471.
- [34] F. Ruthe, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **2004**.
- [35] C. G. Hrib, F. Ruthe, E. Seppälä, M. Bätcher, C. Druckenbrodt, C. Wismach, P. G. Jones, W.-W. du Mont, V. Lippolis, F. A. Devillanova, M. Bühl, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 88.
- [36] M. D. Rudd, S. V. Lindemann, S. Husebye, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1997**, 51, 689-708.
- [37] (10-Se-3) means: 10 valence electrons at the central Se atom, which has 3 substituents: C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III., W. Lau, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **1980**, 7753-7759; b) K. Akiba, "Chemistry of Hypervalent Compounds", Wiley-VCH, New York, N. Y., **1999**.
- [38] F. Bigoli, P. Deplano, F. A. Devillanova, V. Lippolis, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli, E. F. Trogu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 137.

- [39] M. C. Aragoni, M. Arca, A. J. Blake, F. A. Devillanova, W. - W. du Mont, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, C. Wilson, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4229.
- [40] P. Klæboe, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1977**, A31, 120.
- [41] O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1975**, A29, 738.
- [42] O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1975**, A29, 763.
- [43] O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1975**, A29, 152.
- [44] S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1988**, A42, 87.
- [45] S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, A27, 3596.
- [46] S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1985**, A39, 553.
- [47] M. D. Rudd, S. V. Lindemann, S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **1996**, A50, 759.
- [48] W. McFarlane, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2162.
- [49] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45B, 1010.
- [50] C. Druckenbrodt, W. -W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 590.
- [51] H. - U. Steinberger, B. Ziemer, M. Meisel, *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 323.
- [52] A. Cognea, A. Grand, J. Laugier, J. B. Robert, L. Wisenfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2238.
- [53] O. Foss, K. Marøy, *Acta Chem. Scand.*, **1966**, 20, 123.
- [54] O. Foss, S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **1966**, 20, 132.
- [55] a) S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1975**, A29, 755. b) O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1975**, A29, 787.
- [56] S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1983**, A37, 723.
- [57] W.-W. du Mont, M. Bätcher, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 945; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 912.
- [58] W.-W. du Mont, F. Ruthe, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 189, 101.
- [59] V. Stenzel, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1994**.
- [60] K. Giselbrecht, B. Bildstein, F. Sladky, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1255.
- [61] W. - W. du Mont, H.-U. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 761.
- [62] H.U. Meyer, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1992**.
- [63] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd. Ed., *Cornell University Press*, Ithaca **1960**.
- [64] E. Krawczyk, A. Skowronska, J. Michalski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4471.

- [65] C. Romming, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **1979**, A33, 187.
- [66] G. N. Ledesma, E. Schulz Lang, E. M. Vazquez-Lopez, U. Abram, *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, 7, 478.
- [67] N. Kuhn, H. Schumann, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 16, 1257.
- [68] K. Stumpf, R. Blachnik, G. Roth, *Z. Kristallogr.*, **1999**, 214, 251.
- [69] W. I. Cross, S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2225.
- [70] W. -W. du Mont, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2653.
- [71] W.-W. du Mont, J. Jeske, P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1998**, 136-138, 305-308.
- [72] P. G. Jones, J. Jeske, *Cambridge Crystallographic Data Centre*, **2004**, EZOXOG, Private Communication.
- [73] B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.*, **1990**, 35, 235.
- [74] H. M. K. K. Pathirana, J. H. Rebenspies, E. A. Mayers, R. A. Zingaro, *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 516.
- [75] D. B. Werez, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 627.
- [76] E. Schulz Lang, G. A. Casagrande, G. Manzoni de Oliveira, G. N. Ledesma, S. S. Lemos, E. E. Castellano, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 958.
- [77] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 869.
- [78] J. Farran, A. Alvarez-Larena, M. V. Capparelli, J. F. Piniella, G. German, L. Torres-Castellanos, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 995.
- [79] R. Steudel, D. F. Jensen, F. Baumgart, *Polyhedron*, **1990**, 9, 1199; G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Bd. II.*, **1962**, Publisher: (F. Enke, Stuttgart).
- [80] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.
- [81] G. N. Ledesma, E. Schulz Lang, E. M. Vazquez-Lopez, U. Abram, *Inorg. Chem. Comm.*, **2004**, 7, 478.
- [82] E. Schulz Lang, R. M. Fernandes Junior, E. T. Silveira, U. Abram, E. M. Vazquez-Lopez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1401.
- [83] P. D. Boyle, W. I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. Sarwar, J. M. Sheffield, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1796.
- [84] (a) W. W. Anderson, E. A. V. Ebsworth, G. D. Meikle, D. W. H. Rankin, *Mol. Phys.* **25**, **1973**, 381; W. McFarlane, J. A. Nash, *J. Chem. Soc. D*, **1969**, 913; W. McFarlane, R. J. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1397; (MeSePMe₂: δ = 58 ppm); (b) N. L. M.

- Dereu, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, M. Renson, *Organometallics* 1, **1982**, 111; (PhSeTePh: $\delta = 260$ ppm).
- [85] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim-Basel-Cambridge-New York, **1990**.
- [86] S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 933.
- [87] A. Finch, P. N. Gates, A. S. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 812.
- [88] a) N. G. Feshchenkov, G. Kostina, A. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **1978**, 48, 222; b) N. G. Feshchenkov, L. I. Kudryavtseva, M. I. Povolotskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **1983**, 53, 2684.
- [89] M. Kaupp, C. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapotke, O. L. Malkina, *J. Chem. Phys.*, 110(8), **1999**, 3897.
- [90] K. Issleib, Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1954**, 277, 258.
- [91] K. Issleib, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1956**, 288, 201.
- [92] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, H. Schumann, *Chem. Ber.*, **1976**, 109, 3017.
- [93] B. V. Timokhin, V. I. Dmitriev, V. I. Glukhik, N. A. Korchevin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1978**, 6, 1334; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem Sci.*, **1978**, 27, 1160.
- [94] R. Bartsch, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **1981**, 36b, 1349.
- [95] W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, 485, 85.
- [96] J. Goubeau, R. Baumgärtner, *Z. Elektrochem.*, **1960**, 64, 598.
- [97] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 921.
- [98] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, I. Mushtaq, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3815.
- [99] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, G. M. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4823.
- [100] C. A. McAuliffe, B. Beagley, G. A. Gott, A. G. Mackie, P. P. Macrory, R. G. Pritchard, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 237; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 264.
- [101] S. M. Godfrey, D. G. Kelly, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R. G. Pritchard, S. M. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1163.
- [102] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 355.
- [103] P. Deplano, S. M. Godfrey, F. Isaia, C. A. McAuliffe, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Chem. Ber. Receuil*, **1997**, 130, 299.

- [104] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, P. Deplano, M. L. Mercuri, J. M. Sheffield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2379.
- [105] M.-P. Simonnin, T. Strzalko in: J. C. Tebby (Ed.), *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC Press, Boca · Raton · Ann Arbor · Boston, **1991**.
- [106] H. Hays, D. J. Peterson in: G. M. Kosolapoff, L. Maier (Eds.), *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York · London · Sydney · Toronto, **1972**.
- [107] F. Ruthe, P. J. Jones, W.-W. du Mont, P. Deplano, M.L. Mercuri, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1105.
- [108] A. A. Boraei, W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Acta Cryst.*, **2002**, C58, 318.
- [109] I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, R. Keat, D. S. Rycroft, D. G. Thomson, *Organic Magnetic Resonance*, **1979**, 12, 473.
- [110] P. A. W. Dean, *Can. J. Chem.*, **1979**, 57, 754.
- [111] S. W. Carr, R. Colton, *Aust. J. Chem.*, **1981**, 34, 35.
- [112] S. O. Grim, E. D. Walton, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1982.
- [113] a) P. J. Carroll, D. D. Titus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 824; b) B. Ahrens, P. G. Jones, *Acta Cryst.*, **1997**, C53, 1852.
- [114] D. H. Brown, R. J. Cross, P. R. Mallinson, D. D. MacNicol, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 993.
- [115] R. Hundal, T. S. Lobana, P. Turner, *Acta Cryst.*, **2001**, E57, o30-o31.
- [116] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Dalton Trans.*, **2005**, 2252.
- [117] F. Cristiani, F. Demartin, F.A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6315.
- [118] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Trends in Inorg. Chem.*, **1999**, 6, 1.
- [119] C. G. Hrib, P. G. Jones, W.-W. du Mont, V. Lippolis, F. A. Devillanova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1294.
- [120] P. Klaboe, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1977**, A31, 120.
- [121] P. Calgano, B. M. Kariuki, S. J. Kitchin, J. M. A. Robinson, D. Philp, K. D. M. Harris, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2338.
- [122] S. Pohl, W. Saak, B. Krebs, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1985**, 40, 251.
- [123] C. J. Carmalt, N. C. Norman, L. J. Farrugia, *Polyhedron*, **1995**, 14, 1405.
- [124] T. S. Lobana, R. Hundal, A. Singh, A. Sehdev, P. Turner, A. Castineiras, *J. Coord. Chem.*, **2002**, 55, 353.

- [125] T. S. Lobana, R. Hundal, P. Turner *J.Coord.Chem.* , **2001**, 53, 301.
- [126] H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, F. E. Wagner, G. Muller, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 147, 143.
- [127] M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, S. A. Pisareva, T. Ya. Medved, M. I. Kabachnik, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J.Struct.Chem.)*, **1980**, 21, 101.
- [128] C. J.Carmalt, A. H.Cowley, A. Decken, Y. G. Lawson, N. C. Norman *Acta Cryst.*, **1996**, C52, 931.
- [129] D. C. Apperley, N. Bricklebank, M. B. Hursthouse, M. E. Light, S. J. Coles, *Polyhedron* , **2001**, 20, 1907.
- [130] O. Foss, R.Hermansen, K. Maroy, T. Moberg, *Acta Chem. Scand.*, **1987**, A41, 130.
- [131] O. Foss, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand.*, **1987**, A41, 121.
- [132] S. Husebye, D. Mughannam, K. W. Tornroos, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **2003**, 178, 1825; O. Foss, H. M. Kjoge, K. Maroey, *Acta Chem. Scand.*, **1965**, 19, 2349; O. Foss, K. Maartmann-Moe, K. Maroey, *Acta Chem. Scand.*, **1986**, A40, 685; O. Foss, W. Johannessen *Acta Chem. Scand.*, **1961**, A15, 1941; O. Foss, K. Maartmann-Moe *Acta Chem. Scand.*, **1986**, A40, 675.
- [133] P. Deplano, F.A. Devillanova, J.R. Ferraro, V. Lippolis, M.L. Mercuri, E.F. Trogu, *Applied Spectr.*, **1994**, 48, 1236.
- [134] E. Seppälä, *Research Thesis*, Technische Universität Braunschweig, **1999**.
- [135] R. Rauchle, W. Pohl, B. Blaich, J. Goubeau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 75, **1971**, 66.
- [136] L. Engmann, J. Persson, *J. Organomet. Chem.*, 388, **1990**, 71.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Cristian George Hrib
Familienstand	verheiratet
Geburtsort	Radati-Prut
Geburtsdatum	23.04.1976
Staatsangehörigkeit	rumänisch

Schulausbildung

1982-1990	Grundschule Darabani Rumänien
1990-1994	Gymnasium Darabani, Rumänien
Juni 1994	Abitur

Studium

Oktober 1995-Juni 1999	Studium der Chemie an der Universität „A.I. Cuza“, Iasi, Rumänien
Juni 1999	Diplomprüfung
Oktober 1999-September 2001	Masterstudium an der Universität „A.I. Cuza“, Iasi, Rumänien
November 2000-August 2001	Studienaufenthalt am Institut für Anorganische und Analytische Chemie und am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig
September 2001	Masterprüfung
Januar 2002	Beginn der Dissertation im Arbeitskreis Prof. Dr. du Mont am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig

Berufliche Tätigkeit

November 2001-Dezember 2001	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie und am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig
Januar 2002-	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig